



PATENT
Docket No. H 4620 PCT/US

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re: Application of Weber et al.

Serial No. 10/602,001

Examiner: To be Assigned

Filed: 06/23/03

Art Unit: To be Assigned

Title: WASHING AND CLEANING AGENT COATED MOULDING
BODY

CERTIFICATION OF MAILING

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the U.S. Postal Service as first class mail in an envelope addressed to: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450 on

August 25, 2003

8/25/03

Date



Signature of certifier

Christie D'Adamo

Typed or printed name of certifier

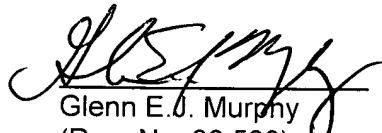
CERTIFIED PRIORITY DOCUMENT

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Applicant herewith submits the Certified Priority Documents DE 100 64 985.8 for the above noted application.

Respectfully submitted,



Glenn E.J. Murphy
(Reg. No. 33,539)
Attorney for Applicants
610-278-4926

Henkel Corporation
Law Department
2500 Renaissance Boulevard, Suite 200
Gulph Mills, PA 19406

GEM/chd
G:\Allebora\data\Glenn Data\H4620certpri.doc

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 100 64 985.8

Anmeldetag: 23. Dezember 2000

Anmelder/Inhaber: Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien,
Düsseldorf/DE

Bezeichnung: Wasch- und Reinigungsmittelformkörper mit
Beschichtung

IPC: C 11 D 17/00

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 09. Juli 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident

Im Auftrag

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Faust".

Faust

H nk I KGaA
VTP
Dr. Semrau/Ch/BL
21.12.2000

Patentanmeldung

H 4620

„Wasch- und Reinigungsmittelformkörper mit Beschichtung“

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Beschichten von Wasch- oder Reinigungsmittelformkörpern, Gerüststoff(e) sowie gegebenenfalls weitere Wasch- und Reinigungsmittelbestandteile enthält.

Wasch- und Reinigungsmittelformkörper sind im Stand der Technik breit beschrieben und erfreuen sich beim Verbraucher wegen der einfachen Dosierung zunehmender Beliebtheit. Tablettierte Wasch- und Reinigungsmittel haben gegenüber pulverförmigen eine Reihe von Vorteilen: Sie sind einfacher zu dosieren und zu handhaben und haben aufgrund ihrer kompakten Struktur Vorteile bei der Lagerung und beim Transport. Auch in der Patentliteratur sind Wasch- und Reinigungsmittelformkörper folglich umfassend beschrieben. Ein Problem, das bei der Anwendung von wasch- und reinigungsaktiven Formkörpern immer wieder auftritt, ist die zu geringe Zerfalls- und Lösegeschwindigkeit der Formkörper unter Anwendungsbedingungen. Da hinreichend stabile, d.h. Form- und bruchbeständige Formkörper nur durch verhältnismäßig hohe Preßdrucke hergestellt werden können, kommt es zu einer starken Verdichtung der Formkörperbestandteile und zu einer daraus folgenden verzögerten Desintegration des Formkörpers in der wässrigen Flotte und damit zu einer zu langsam Freisetzung der Aktivsubstanzen im Wasch- bzw. Reinigungsvorgang. Die verzögerte Desintegration der Formkörper hat weiterhin den Nachteil, daß sich übliche Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nicht über die Einspülkammer von Haushaltswaschmaschinen einspülen lassen, da die Tabletten nicht in hinreichend schneller Zeit in Sekundärpartikel zerfallen, die klein genug sind, um aus Einspülkammer in die Waschtrommel eingespült zu werden. Ein weiteres Problem, das insbesondere bei Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern auftritt, ist die Friabilität der Formkörper bzw. deren oftmals unzureichende Stabilität gegen Abrieb. So können zwar hinreichend bruchstabile, d.h. harte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper hergestellt werden, oft sind diese aber den Belastungen bei Verpackung, Transport und Handhabung, d.h. Fall- und Reibebeanspruchungen, nicht ausreichend gewachsen, so daß Kantenbruch- und Abrieberscheinungen das Erscheinungsbild des Formkörpers beeinträchtigen oder gar zu einer völligen Zerstörung der Formkörperstruktur führen.

Zur Überwindung der Dichotomie zwischen Härte, d.h. Transport- und Handhabungsstabilität, und leichtem Zerfall der Formkörper sind im Stand der Technik viele Lösungsansätze entwickelt worden. Ein insbesondere aus der Pharmazie bekannter und auf das Gebiet der Wasch- und Reinigungsmittelformkörper ausgedehnter Ansatz ist die Inkorporation bestimmter Desintegrationshilfsmittel, die den Zutritt von Wasser erleichtern oder bei Zutritt von Wasser quellen bzw. gasentwickelnd oder in anderer Form desintegrierend wirken. Andere Lösungsvorschläge aus der Patentliteratur beschreiben die Verpressung von Vorgemischen bestimmter Teilchengrößen, die Trennung einzelner Inhaltsstoffe von bestimmten anderen Inhaltsstoffen sowie die Beschichtung einzelner Inhaltsstoffe oder des gesamten Formkörpers mit Bindemitteln.

Die Beschichtung von Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern, die auch im deutschen Sprachgebrauch zunehmend als „coating“ bezeichnet wird, ist Gegenstand einiger Patentanmeldungen.

So beschreiben die europäischen Patentanmeldungen **EP 846 754**, **EP 846 755** und **EP 846 756** (Procter & Gamble) beschichtete Waschmitteltabletten, die einen „Kern“ aus verdichtetem, teilchenförmigen Wasch- und Reinigungsmittel sowie ein „coating“ umfassen, wobei als Beschichtungsmaterialien Dicarbonsäuren, insbesondere Adipinsäure eingesetzt werden, die gegebenenfalls weitere Inhaltsstoffe wie beispielsweise Desintegrationshilfsmittel, enthalten.

Beschichtete Waschmitteltabletten sind auch Gegenstand der europäischen Patentanmeldung **EP 716 144** (Unilever). Nach den Angaben in dieser Schrift lässt sich die Härte der Tabletten durch ein „coating“ verstärken, ohne daß die Zerfalls- und Lösezeiten beeinträchtigt werden. Als Beschichtungsagentien werden filmbildende Substanzen, insbesondere Copolymere von Acrylsäure und Maleinsäure oder Zucker genannt.

Das Beschichten der Formkörper ist vorteilhaft für die Festigkeit, die Verminderung von Abrieb und Staub, Kantenstabilität, Lagerstabilität, optischen Eindruck und haptische Qualität bei der Handhabung durch den Verbraucher. Die Beschichtung soll den Wasch- und Reinigungsmittelformkörper umhüllen. Dazu muss das Beschichtungsmaterial, das entweder als Schmelze, Lösung oder Dispersion eingesetzt wird, möglichst gleichmäßig und gezielt aufgetragen werden.

Die aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren haben die Nachteil, dass das Aufbringen der Beschichtung mittels Sprüh- oder Tauchverfahren, besondere Anforderungen an die Eigenschaften des Beschichtungsmaterials, insbesondere an deren Viskosität, stellt.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Beschichtung von Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern zur Verfügung zu stellen, das es ermöglicht, sowohl die Ober- und Unterseite als auch die Seiten zu beschichten, wobei auch die Möglichkeit bestehen soll, partielle Beschichtungen aufzutragen. Wegen der den Formkörpern eigenen Empfindlichkeit gegenüber

mechanischen Belastungen bestand eine weitere Aufgabe darin, ein Verfahren zum Beschichten von derartigen Formkörpern zur Verfügung zu stellen, in welchem die Formkörper nur einer sehr geringen mechanischen Belastung ausgesetzt sind.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demgemäß ein Verfahren zum Beschichten von Wasch- oder Reinigungsmittelformkörpern, enthaltend Gerüststoff(e) sowie gegebenenfalls weitere Wasch- und Reinigungsmittelbestandteile, das dadurch gekennzeichnet ist, dass die Formkörper auf einem mit einer Vielzahl von Öffnungen versehenen Förderband transportiert werden und Beschichtungsmaterial von unten mit einer Stärke durch das Förderband gedrückt wird, dass es über der Förderebene einen Schwall bildet durch welchen die Formkörper hindurch transportiert werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, dass die Anforderungen an die physikalischen Eigenschaften der aufzubringenden Beschichtungsmaterialien weniger restriktiv sind als bei den im Stand der Technik beschriebenen Verfahren, in denen Lösungen oder Schmelzen aufgesprührt werden. Da die Viskosität des aufgebrachten Beschichtungsmaterials kann über einen weiten Bereich variiert werden. Ferner lässt sich mit dem erfindungsgemäßen Verfahren die Schichtdicke genau einstellen, was im Gegensatz zu den herkömmlichen Verfahren, wie den Tauchverfahren, nicht erfolgt. Auch ist es möglich, die Beschichtung auf die Auflagefläche des Formkörpers auf dem Förderband aufzubringen.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es möglich, wahlweise nur die Auflagefläche der Formkörper auf dem Förderband, die Auflagefläche und zumindest teilweise die Seitenfläche oder den Formkörper ganz, d.h. alle Flächen zu Beschichten. Durch das Einstellen der Höhe des Schwalls können kann bestimmt werden, ob nur die Auflagefläche des Formkörpers und ggf. auch die Seitenflächen zumindest teilweise beschichtet werden. Ist die Höhe des Schwalls nur gering wird nur die Auflagefläche beschichtet, je höher der Schwall ist, desto größere Teile der Seitenflächen können auch beschichtet werden.

In einer bevorzugten Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung durchlaufen die Formkörper zusätzlich einen Schleier aus Beschichtungsmaterial, so daß die der Auflagefläche gegenüberliegenden Flächen sowie ggf. auch die oberen Teile der Seitenflächen beschichtet werden.

Eine besonders schonende und vollständige Beschichtung der Auflagefläche der Formkörper kann erreicht werden, wenn die Stärke des Schwalls so eingestellt ist, dass die Formkörper unter Druck des Schwalls vom Förderband abheben, d.h. sich die Auflagefläche der Formkörper löst vom Förderband.

Der Schwall des Beschichtungsmaterials, der von unten durch die Öffnungen des Förderbands gedrückt wird kann durch dem Fachmann bekannte Vorrichtungen erzeugt werden. In einer bevor-

zugten Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung wird der Schwall durch eine im Beschichtungsmaterial rotierende Walze erzeugt, wobei die Bewegung des Schwalls in Richtung der Förderrichtung der Formkörper erzeugt wird. In einer weiteren Ausführungsform kann der Schwall auch über Druck/Gegendruck bewirkende Mittel erzeugt werden. Besonders bevorzugt ist die Geschwindigkeit des Schwalls beim Austritt aus den Öffnungen in etwa gleich der Geschwindigkeit des Förderbandes. Diese Ausgestaltung hat den Vorteil, dass die zu beschichtenden Formkörper ihre Position auf dem Förderband und ihren Abstand zueinander kaum verändern, so dass mechanische Belastungen durch Lageveränderungen minimiert werden können.

Überschüssiges Beschichtungsmaterial kann in den dafür vorgesehenen Vorratsbehälter zurückgeführt werden. Der Materialrückfluß kann über geeignete Mittel reguliert werden. Wird der Schwall über eine rotierende Walze erzeugt, kann der Rückfluß des Beschichtungsmaterials beispielsweise über einen tangential in Richtung auf die Walze verstellbaren Schieber eingestellt werden.

Die Dicke der Beschichtung kann auch noch nach dem Aufbringen reguliert werden, beispielsweise dadurch, daß die Formkörper über geeignete Leckwellen transportiert werden oder durch Abblasen der noch nicht ausgehärteten Beschichtung.

Wie bereits ausgeführt kann die Viskosität des Beschichtungsmaterials über einen weiten Bereich variieren. Das Beschichtungsmaterial wird vorzugsweise in Form einer Lösung, Dispersion oder in Form einer Schmelze aufgetragen wird. Es ist bevorzugt aus Polymeren oder Polymergemischen, insbesondere aus vorzugsweise wasserlöslichen und/oder schmelzbaren Polymeren oder Polymergemischen. Durch gezielte Auswahl von Polymeren bzw. Polymergemischen können die Eigenschaften der Beschichtung eingestellt werden.

Die Polymeren bzw. Polymergemische werden vorzugsweise ausgewählt aus

a) wasserlöslichen nichtionischen Polymeren aus der Gruppe der

- a1) Polyvinylpyrrolidone,
- a2) Vinylpyrrolidon/Vinylester-Copolymere,
- a3) Celluloseether
- a4) Homopolymere von Vinylalkohol, Copolymeren von Vinylalkohol mit copolymerisierbaren Monomeren oder Hydrolyseprodukten von Vinylester-Homopolymeren oder Vinylester-Copolymeren mit copolymerisierbaren Monomeren,

b) wasserlöslichen amphoteren Polymeren aus der Gruppe der

- b1) Alkylacrylamid/Acrysäure-Copolymere
- b2) Alkylacrylamid/Methacrylsäure-Copolymere

- b3) Alkylacrylamid/Methylmethacrylsäure-Copolymere
- b4) Alkylacrylamid/Acrylicsäure/Alkylaminoalkyl(meth)acrylicsäure -Copolymere
- b5) Alkylacrylamid/Methacrylicsäure/Alkylaminoalkyl(meth)acrylicsäure -Copolymere
- b6) Alkylacrylamid/Methylmethacrylsäure/Alkylaminoalkyl(meth)acrylicsäure-
Copolymere
- b7) Alkylacrylamid/Alkymethacrylat/Alkylaminoethylmethacrylat/Alkylmethacrylat-
Copolymere
- b8) Copolymere aus
 - b8i) ungesättigten Carbonsäuren
 - b8ii) kationisch derivatisierten ungesättigten Carbonsäuren
 - b8iii) gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren

c) wasserlöslichen zwitterionischen Polymeren aus der Gruppe der

- c1) Acrylamidoalkyltrialkylammoniumchlorid/Acrylicsäure-Copolymere sowie deren Alkali- und Ammoniumsalze
- c2) Acrylamidoalkyltrialkylammoniumchlorid/Methacrylicsäure-Copolymere sowie deren Alkali- und Ammoniumsalze
- c3) Methacroylethylbetain/Methacrylat-Copolymere

d) wasserlöslichen anionischen Polymeren aus der Gruppe der

- d1) Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere
- d2) Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere
- d3) Acrylicsäure/Ethylacrylat/N-tert. Butylacrylamid-Terpolymere
- d4) Pfropfpolymeren aus Vinylestern, Estern von Acrylicsäure oder Methacrylicsäure allein oder im Gemisch, copolymerisiert mit Crotonsäure, Acrylicsäure oder Methacrylicsäure mit Polyalkylenoxiden und/oder Polykalkylenglycolen
- d5) gepfropften und vernetzten Copolymere aus der Copolymerisation von
 - d5i) mindesten einem Monomeren vom nicht-ionischen Typ,
 - d5ii) mindestens einem Monomeren vom ionischen Typ,
 - d5iii) von Polyethylenglycol und
 - d5iv) einem Vernetzter
- d6) durch Copolymerisation mindestens eines Monomeren jeder der drei folgenden Gruppen erhaltenen Copolymere:
 - d6i) Ester ungesättigter Alkohole und kurzkettiger gesättigter Carbonsäuren und/oder Ester kurzkettiger gesättigter Alkohole und ungesättigter Carbonsäuren,
 - d6ii) ungesättigte Carbonsäuren,

- d6iii) Ester langkettiger Carbonsäuren und ungesättigter Alkohole und/oder Ester aus den Carbonsäuren der Gruppe d6ii) mit gesättigten oder ungesättigten, geradkettigen oder verzweigten C₈₋₁₈-Alkohols
- d7) Ppropfcopolymere, die erhältlich durch Ppropfen von d7i) Polyalkylenoxiden mit d7ii) Vinylacetat
- d8) Terpolymere aus Crotonsäure, Vinylacetat und einem Allyl- oder Methallylester
- d9) Tetra- und Pentapolymere aus
 - d9i) Crotonsäure oder Allyloxyessigsäure
 - d9ii) Vinylacetat oder Vinylpropionat
 - d9iii) verzweigten Allyl- oder Methallylestern
 - d9iv) Vinylethern, Vinylestern oder geradkettigen Allyl- oder Methallylestern
- d10) Crotonsäure-Copolymere mit einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe Ethylen, Vinylbenzol, Vinylmethylether, Acrylamid und deren wasserlöslicher Salze
- d11) Terpolymere aus Vinylacetat, Crotonsäure und Vinylestern einer gesättigten aliphatischen in α -Stellung verzweigten Monocarbonsäure

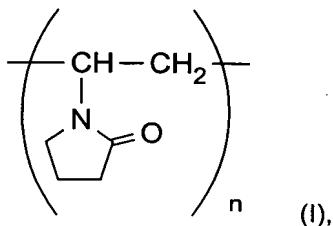
e) wasserlöslichen kationischen Polymeren aus der Gruppe der

- e1) quaternierten Cellulose-Derivate
- e2) Polysiloxane mit quaternären Gruppen
- e3) kationischen Guar-Derivate
- e4) polymeren Dimethyldiallylammoniumsalze und deren Copolymeren mit Estern und Amiden von Acrylsäure und Methacrylsäure
- e5) Copolymeren des Vinylpyrrolidons mit quaternierten Derivaten des Dialkylaminoacrylats und -methacrylats
- e6) Vinylpyrrolidon-Methoimidazoliniumchlorid-Copolymere
- e7) quaternierter Polyvinylalkohol
- e8) unter den INCI-Bezeichnungen Polyquaternium 2, Polyquaternium 17, Polyquaternium 18 und Polyquaternium 27 angegebenen Polymere
- f) Polyurethanen.
- g) LCST-Polymeren, vorzugsweise ausgewählt aus alkylierten und/oder hydroxyalkylierten Polysacchariden, Celluloseethern, Acrylamiden, wie Polyisopropylacrylamid, Copolymeren von Acrylamiden, Polyvinylcaprolactam, Copolymeren von Polyvinylcaprolactam, insbesondere solchen mit Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylmethylether, Copolymeren des Polyvinylmethylethers sowie Blends dieser Substanzen.

Wasserlösliche Polymere im Sinne der Erfindung sind solche Polymere, die bei Raumtemperatur in Wasser zu mehr als 2,5 Gew.-% löslich sind.

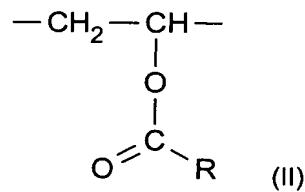
Erfindungsgemäß bevorzugte wasserlösliche Polymere sind nichtionisch. Geeignete nichtionogene Polymere sind beispielsweise:

- Polyvinylpyrrolidone, wie sie beispielsweise unter der Bezeichnung Luviskol® (BASF) vertrieben werden. Polyvinylpyrrolidone sind bevorzugte nichtionische Polymere im Rahmen der Erfindung.
- Polyvinylpyrrolidone [Poly(1-vinyl-2-pyrrolidinone)], Kurzzeichen PVP, sind Polymere der allg. Formel (I)



die durch radikalische Polymerisation von 1-Vinylpyrrolidon nach Verfahren der Lösungs- oder Suspensionspolymerisation unter Einsatz von Radikalbildnern (Peroxide, Azo-Verbindungen) als Initiatoren hergestellt werden. Die ionische Polymerisation des Monomeren liefert nur Produkte mit niedrigen Molmassen. Handelsübliche Polyvinylpyrrolidone haben Molmassen im Bereich von ca. 2500–750000 g/mol, die über die Angabe der K-Werte charakterisiert werden und – K-Wert-abhängig – Glasübergangstemperaturen von 130–175° besitzen. Sie werden als weiße, hygroskopische Pulver oder als wässrige Lösungen angeboten. Polyvinylpyrrolidone sind gut löslich in Wasser und einer Vielzahl von organischen Lösungsmitteln (Alkohole, Ketone, Eisessig, Chlorkohlenwasserstoffe, Phenole u.a.).

- Vinylpyrrolidon/Vinylester-Copolymere, wie sie beispielsweise unter dem Warenzeichen Luviskol® (BASF) vertrieben werden. Luviskol® VA 64 und Luviskol® VA 73, jeweils Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere, sind besonders bevorzugte nichtionische Polymere. Die Vinylester-Polymere sind aus Vinylestern zugängliche Polymere mit der Gruppierung der Formel (II)

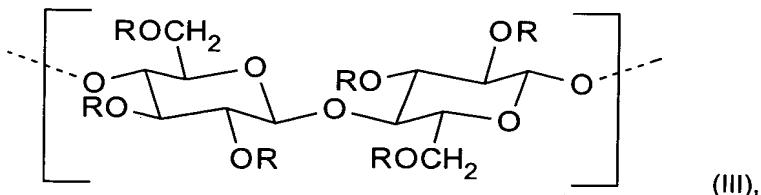


als charakteristischem Grundbaustein der Makromoleküle. Von diesen haben die Vinylacetat-Polymeren ($R = CH_3$) mit Polyvinylacetaten als mit Abstand wichtigsten Vertretern die größte technische Bedeutung.

Die Polymerisation der Vinylester erfolgt radikalisch nach unterschiedlichen Verfahren (Lösungspolymerisation, Suspensionspolymerisation, Emulsionspolymerisation, Substanzpolymerisation.). Copolymeren von Vinylacetat mit Vinylpyrrolidon enthalten Monomereinheiten der Formeln (I) und (II)

- Celluloseether, wie Hydroxypropylcellulose, Hydroxyethylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose, wie sie beispielsweise unter den Warenzeichen Culmina[®] und Benecel[®] (AQUALON) vertrieben werden.

Celluloseether lassen sich durch die allgemeine Formel (III) beschreiben,



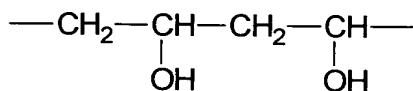
in R für H oder einen Alkyl-, Alkenyl-, Alkinyl-, Aryl- oder Alkylarylrest steht. In bevorzugten Produkten steht mindestens ein R in Formel (III) für $-CH_2CH_2CH_2OH$ oder $-CH_2CH_2OH$. Celluloseether werden technisch durch Veretherung von Alkalicellulose (z.B. mit Ethylenoxid) hergestellt. Celluloseether werden charakterisiert über den durchschnittlichen Substitutionsgrad DS bzw. den molaren Substitutionsgrad MS, die angeben, wieviele Hydroxy-Gruppen einer Anhydroglucosid-Einheit der Cellulose mit dem Veretherungsreagens reagiert haben bzw. wieviel mol des Veretherungsreagens im Durchschnitt an eine Anhydroglucosid-Einheit angelagert wurden. Hydroxyethylcellulosen sind ab einem DS von ca. 0,6 bzw. einem MS von ca. 1 wasserlöslich. Handelsübliche Hydroxyethyl- bzw. Hydroxypropylcellulosen haben Substitutionsgrade im Bereich von 0,85–1,35 (DS) bzw. 1,5–3 (MS). Hydroxyethyl- und -propylcellulosen werden als gelblich-weiße, geruch- und geschmacklose Pulver in stark unterschiedlichen Polymerisationsgraden vermarktet. Hydroxyethyl- und -propylcellulosen sind in kaltem und heißem Wasser sowie in einigen (wasserhaltigen) organischen Lösungsmitteln löslich, in den meisten (wasserfreien) organischen Lösungsmitteln dagegen unlöslich; ihre wässrigen Lösungen sind relativ unempfindlich gegenüber Änderungen des pH-Werts oder Elektrolyt-Zusatz.

- Homopolymeren von Vinylalkohol, Copolymeren von Vinylalkohol mit copolymerisierbaren Monomeren oder Hydrolyseprodukten von Vinylester-Homopolymeren oder Vinylester-Copolymeren mit copolymerisierbaren Monomeren sind ebenfalls einsetzbar.

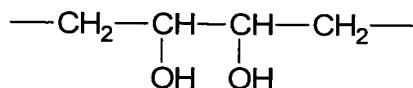
Homo- oder Copolymere von Vinylalkohol können dabei nicht durch Polymerisation von Vinylalkohol ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{OH}$) erhalten werden, da dessen Konzentration im Tautomerengleichgewicht mit Acetaldehyd ($\text{H}_3\text{C}-\text{CHO}$) zu gering ist. Diese Polymere werden daher vor allem aus Polyvinylestern, insbesondere Polyvinylacetaten über polymeranaloge Reaktionen wie Hydrolyse, technisch insbesondere aber durch alkalisch katalysierte Umesterung mit Alkoholen (vorzugsweise Methanol) in Lösung hergestellt.

Werden die entsprechenden Vinylester-Homopolymere oder Vinylester-Copolymere nicht hydrolysiert, so sind dies Beschichtungsmaterialien der zweitgenannten Gruppe.

„Polyvinylalkohole“ (Kurzzeichen PVAL, gelegentlich auch PVOH) ist dabei die Bezeichnung für Polymere der allgemeinen Struktur



die in geringen Anteilen (ca. 2%) auch Struktureinheiten des Typs



enthalten.

Handelsübliche Polyvinylalkohole, die als weiß-gelbliche Pulver oder Granulate mit Polymerisationsgraden im Bereich von ca. 100 bis 2500 (Molmassen von ca. 4000 bis 100.000 g/mol) angeboten werden, haben Hydrolysegrade von 98–99 bzw. 87–89 Mol-%, enthalten also noch einen Restgehalt an Acetyl-Gruppen. Charakterisiert werden die Polyvinylalkohole von Seiten der Hersteller durch Angabe des Polymerisationsgrades des Ausgangspolymeren, des Hydrolysegrades, der Verseifungszahl bzw. der Lösungsviskosität.

Polyvinylalkohole sind abhängig vom Hydrolysegrad löslich in Wasser und wenigen stark polaren organischen Lösungsmitteln (Formamid, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid); von (chlorierten) Kohlenwasserstoffen, Estern, Fetten und Ölen werden sie nicht angegriffen. Polyvinylalkohole werden als toxikologisch unbedenklich eingestuft und sind biologisch zumindest teilweise abbaubar. Die Wasserlöslichkeit kann man durch Nachbehandlung mit Aldehyden (Acetalisierung), durch Komplexierung mit Ni- oder Cu-Salzen oder durch Behandlung mit Dichromaten, Borsäure od. Borax verringern. Die Beschichtungen aus Polyvinylalkohol sind

weitgehend undurchdringlich für Gase wie Sauerstoff, Stickstoff, Helium, Wasserstoff, Kohlenstoff, lassen jedoch Wasserdampf hindurchtreten.

Vorzugsweise werden Polyvinylalkohole eines bestimmten Molekulargewichtsbereichs eingesetzt, wie von 10.000 bis 100.000 g mol^{-1} , vorzugsweise von 11.000 bis 90.000 g mol^{-1} , besonders bevorzugt von 12.000 bis 80.000 g mol^{-1} und insbesondere von 13.000 bis 70.000 g mol^{-1} liegt.

Der Polymerisationsgrad solcher bevorzugten Polyvinylalkohole liegt zwischen ungefähr 200 bis ungefähr 2100, vorzugsweise zwischen ungefähr 220 bis ungefähr 1890, besonders bevorzugt zwischen ungefähr 240 bis ungefähr 1680 und insbesondere zwischen ungefähr 260 bis ungefähr 1500.

Die vorstehend beschriebenen Polyvinylalkohole sind kommerziell breit verfügbar, beispielsweise unter dem Warenzeichen Mowiol® (Clariant). Im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders geeignete Polyvinylalkohole sind beispielsweise Mowiol® 3-83, Mowiol® 4-88, Mowiol® 5-88 sowie Mowiol® 8-88.

Weitere erfindungsgemäß geeignete Polymere sind wasserlösliche Amphopolymere. Unter dem Oberbegriff Ampho-Polymere sind amphotere Polymere, d.h. Polymere, die im Molekül sowohl freie Aminogruppen als auch freie -COOH- oder SO_3H -Gruppen enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind, zwitterionische Polymere, die im Molekül quartäre Ammoniumgruppen und - COO^- - oder $-\text{SO}_3^-$ -Gruppen enthalten, und solche Polymere zusammengefaßt, die -COOH- oder SO_3H -Gruppen und quartäre Ammoniumgruppen enthalten. Ein Beispiel für ein erfindungsgemäß einsetzbares Amphopolymer ist das unter der Bezeichnung Amphomer® erhältliche Acrylharz, das ein Copolymer aus tert.-Butylaminoethylmethacrylat, N-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)acrylamid sowie zwei oder mehr Monomeren aus der Gruppe Acrylsäure, Methacrylsäure und deren einfachen Estern darstellt. Ebenfalls bevorzugte Amphopolymere setzen sich aus ungesättigten Carbonsäuren (z.B. Acryl- und Methacrylsäure), kationisch derivatisierten ungesättigten Carbonsäuren (z.B. Acrylamidopropyl-trimethyl-ammoniumchlorid) und gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren zusammen, wie beispielsweise in der deutschen Offenlegungsschrift 39 29 973 und dem dort zitierten Stand der Technik zu entnehmen sind. Terpolymerie von Acrylsäure, Methylacrylat und Methacrylamidopropyltrimoniumchlorid, wie sie unter der Bezeichnung Merquat®2001 N im Handel erhältlich sind, sind erfindungsgemäß besonders bevorzugte Ampho-Polymere. Weitere geeignete amphotere Polymere sind beispielsweise die unter den Bezeichnungen Amphomer® und Amphomer LV-71 (DELFT NATIONAL) erhältlichen Octylacrylamid/Methylmethacrylat/tert.-Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropylmethacrylat-Copolymere.

Geeignete zwitterionische Polymere sind beispielsweise die in den deutschen Patentanmeldungen **DE 39 29 973**, **DE 21 50 557**, **DE 28 17 369** und **DE 37 08 451** offenbarten Polymerisate. Acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid/Acrysäure- bzw. -Methacrylsäure-Copolymerisate und deren Alkali- und Ammoniumsalze sind bevorzugte zwitterionische Polymere. Weiterhin geeignete zwitterionische Polymere sind Methacroylethylbetain/Methacrylat-Copolymere, die unter der Bezeichnung **Amersette® (AMERCHOL)** im Handel erhältlich sind.

Erfindungsgemäß geeignete anionische Polymere sind u. a.:

- Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, wie sie beispielsweise unter den Bezeichnungen **Resyn® (NATIONAL STARCH)**, **Luviset® (BASF)** und **Gafset® (GAF)** im Handel sind.
Diese Polymere weisen neben Monomereinheiten der vorstehend genannten Formel (II) auch Monomereinheiten der allgemeinen Formel (IV) auf:



- Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, erhältlich beispielsweise unter dem Warenzeichen **Luviflex® (BASF)**. Ein bevorzugtes Polymer ist das unter der Bezeichnung **Luviflex® VBM-35 (BASF)** erhältliche Vinylpyrrolidon/Acrylat-Terpolymere.
- Acrylsäure/Ethylacrylat/N-tert. Butylacrylamid-Terpolymere, die beispielsweise unter der Bezeichnung **Ultrahold® strong (BASF)** vertrieben werden.
- Ppropfpolymere aus Vinylestern, Estern von Acrylsäure oder Methacrylsäure allein oder im Gemisch, copolymerisiert mit Crotonsäure, Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Polyalkylenoxiden und/oder Polykalkylenglycolen

Solche gepropften Polymere von Vinylestern, Estern von Acrylsäure oder Methacrylsäure allein oder im Gemisch mit anderen copolymerisierbaren Verbindungen auf Polyalkylenolken werden durch Polymerisation in der Hitze in homogener Phase dadurch erhalten, daß man die Polyalkylenolcole in die Monomeren der Vinylester, Ester von Acrylsäure oder Methacrylsäure, in Gegenwart von Radikalbildner einröhrt.

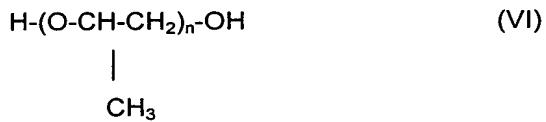
Als geeignete Vinylester haben sich beispielsweise Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylbenzoat und als Ester von Acrylsäure oder Methacrylsäure diejenigen, die mit aliphatischen Alkoholen mit niedrigem Molekulargewicht, also insbesondere Ethanol, Propanol, Isopropanol, 1-Butanol, 2-Butanol, 2-Methoxy-1-Propanol, 2-Methyl-2-Propanol, 1-Pentanol, 2-Pentanol, 3-Pentanol, 2,2-Dimethyl-1-Propanol, 3-Methyl-1-butanol; 3-Methyl-2-butanol, 2-Methyl-2-butanol, 2-Methyl-1-Butanol, 1-Hexanol, erhältlich sind, bewährt.

Als Polyalkylenolcole kommen insbesondere Polyethylenglycole und Polypropylenglycole in Betracht. Polymere des Ethylenglycols, die der allgemeinen Formel V



genügen, wobei n Werte zwischen 1 (Ethylenglycol) und mehreren tausend annehmen kann. Für Polyethylenglycole existieren verschiedene Nomenklaturen, die zu Verwirrungen führen können. Technisch gebräuchlich ist die Angabe des mittleren relativen Molgewichts im Anschluß an die Angabe „PEG“, so daß „PEG 200“ ein Polyethylenglycol mit einer relativen Molmasse von ca. 190 bis ca. 210 charakterisiert. Für kosmetische Inhaltsstoffe wird eine andere Nomenklatur verwendet, in der das Kurzzeichen PEG mit einem Bindestrich versehen wird und direkt an den Bindestrich eine Zahl folgt, die der Zahl n in der oben genannten Formel V entspricht. Nach dieser Nomenklatur (sogenannte INCI-Nomenklatur, CTFA International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook, 5th Edition, The Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association, Washington, 1997) sind beispielsweise PEG-4, PEG-6, PEG-8, PEG-9, PEG-10, PEG-12, PEG-14 und PEG-16 einsetzbar. Kommerziell erhältlich sind Polyethylenglycole beispielsweise unter den Handelsnamen Carbowax[®] PEG 200 (Union Carbide), Emkapol[®] 200 (ICI Americas), Lipoxol[®] 200 MED (HÜLS America), Polyglycol[®] E-200 (Dow Chemical), Alkapol[®] PEG 300 (Rhone-Poulenc), Lutrol[®] E300 (BASF) sowie den entsprechenden Handelsnamen mit höheren Zahlen.

Polypropylenglycole (Kurzzeichen PPG) sind Polymere des Propylenglycols, die der allgemeinen Formel VI



genügen, wobei n Werte zwischen 1 (Propylenglycol) und mehreren tausend annehmen kann. Technisch bedeutsam sind hier insbesondere Di-, Tri- und Tetrapropylenglycol, d.h. die Vertreter mit n=2, 3 und 4 in Formel VI.

Insbesondere können die auf Polyethylenglycole gepropften Vinylacetatcopolymeren und die auf Polyethylenglycole gepropften Polymeren von Vinylacetat und Crotonsäure eingesetzt werden.

gepropfte und vernetzte Copolymeren aus der Copolymerisation von

- i) mindesten einem Monomeren vom nicht-ionischen Typ,
- ii) mindestens einem Monomeren vom ionischen Typ,
- iii) von Polyethylenglycol und
- iv) einem Vernetzter

Das verwendete Polyethylenglycol weist ein Molekulargewicht zwischen 200 und mehreren Millionen, vorzugsweise zwischen 300 und 30.000, auf.

Die nicht-ionischen Monomeren können von sehr unterschiedlichem Typ sein und unter diesen sind folgende bevorzugt: Vinylacetat, Vinylstearat, Vinylaurat, Vinylpropionat, Allylstearat,

Allyllaurat, Diethylmaleat, Allylacetat, Methylmethacrylat, Cetylvinylether, Stearylvinylether und 1-Hexen.

Die nicht-ionischen Monomeren können gleichermaßen von sehr unterschiedlichen Typen sein, wobei unter diesen besonders bevorzugt Crotonsäure, Allyloxyessigsäure, Vinylessigsäure, Maleinsäure, Acrylsäure und Methacrylsäure in den Ppropfpolameren enthalten sind.

Als Vernetzer werden vorzugsweise Ethylenglycoldimethacrylat, Diallylphthalat, ortho-, meta- und para-Divinylbenzol, Tetraallyloxyethan und Polyallylsaccharosen mit 2 bis 5 Allylgruppen pro Molekül Saccharin.

Die vorstehend beschriebenen gepropften und vernetzten Copolymeren werden vorzugsweise gebildet aus:

- i) 5 bis 85 Gew.-% mindesten einer Monomeren vom nicht-ionischen Typ,
- ii) 3 bis 80 Gew.-% mindestens eines Monomeren vom ionischen Typ,
- iii) 2 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-% Polyethylenglycol und
- iv) 0,1 bis 8 Gew.-% eines Vernetzers, wobei der Prozentsatz des Vernetzers durch das Verhältnis der Gesamtgewichte von i), ii) und iii) ausgebildet ist.

- durch Copolymerisation mindestens eines Monomeren jeder der drei folgenden Gruppen erhaltene Copolymeren:

- i) Ester ungesättigter Alkohole und kurzkettiger gesättigter Carbonsäuren und/oder Ester kurzkettiger gesättigter Alkohole und ungesättigter Carbonsäuren,
- ii) ungesättigte Carbonsäuren,
- iii) Ester langkettiger Carbonsäuren und ungesättigter Alkohole und/oder Ester aus den Carbonsäuren der Gruppe ii) mit gesättigten oder ungesättigten, geradkettigen oder verzweigten C₈₋₁₈-Alkohols

Unter kurzkettigen Carbonsäuren bzw. Alkoholen sind dabei solche mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen zu verstehen, wobei die Kohlenstoffketten dieser Verbindungen gegebenenfalls durch zweibindige Heterogruppen wie -O-, -NH-, -S- unterbrochen sein können.

- Ppropfcopolymerisate von Polyalkylenoxid an Vinylacetat sind in der europäischen Patentanmeldung EP 219 048 A (BASF) beschrieben. Sie sind erhältlich durch Ppropfen eines Polyalkylenoxids mit Vinylacetat, wobei die Acetatgruppen des Vinylacetats teilweise verseift sein können. Als Polyalkylenoxide kommen insbesondere Polymere mit Ethylenoxid-, Propylenoxid- sowie Butylenoxid-Einheiten in Betracht, wobei Polyethylenoxid bevorzugt ist.

Die Herstellung der Ppropfcopolymerisate gelingt beispielsweise durch Lösen der Polyalkylenoxide in Vinylacetat und kontinuierliche oder diskontinuierliche Polymerisation nach Zugabe eines Polymerisationsinitiators, oder durch halbkontinuierliche Polymerisation, bei der ein Teil der Polymerisationsmischung aus Polyalkylenoxid, Vinylacetat und Polymerisationsinitiator auf Polymerisationstemperatur erhitzt wird, wonach der Rest der zu polymerisierenden Mischung zugefügt wird. Die Ppropfcopolymerisate können auch dadurch erhalten werden, daß man Po-

lyalkylenoxid vorlegt, auf die Polymerisationstemperatur erwärmt und Vinylacetat und Polymerisationsinitiator entweder auf einmal, absatzweise oder vorzugsweise kontinuierlich zufügt.

Werden die voranstehend beschriebenen Ppropfcompolimerisate eingestzt, so enthält die Beschichtung zu mindestens 50 Gew.-% Ppropfcopolymerisate, die erhältlich sind durch Ppropfen von (a) Polyalkylenoxiden eines Molekulargewichts von 1500 bis 70000 gmol-1 mit (b) Vinylacetat im Gewichtsverhältnis von (a):(b) von 100:1 bis 1:5, wobei die Acetatgruppen gegebenenfalls bis zu 15 % verseift sind.

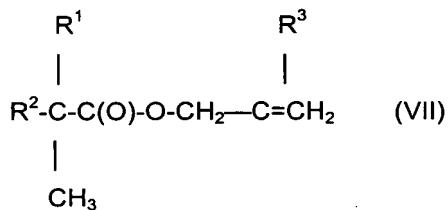
In bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung beträgt das Molekulargewicht der in den Ppropfcopolymerisaten enthaltenen Polyalkylenoxide 2000 bis 50000 gmol-1, vorzugsweise 2500 bis 40000 gmol-1, besonders bevorzugt 3000 bis 20000 gmol-1 und insbesondere 4000 bis 10000 gmol-1.

In Abhängigkeit von den gewünschten Eigenschaften der Beschichtung kann der Anteil der einzelnen Monomere variieren. Dabei sind Beschichtungen bevorzugt, bei denen der Vinylacetatanteil in den Ppropfcopolymerisaten 1 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 3 bis 40 Gew.-% und insbesondere 5 bis 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Ppropfcopolymerisat, beträgt.

Ein im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders bevorzugtes Ppropfcopolymerisat basiert auf einem Polyethylenoxid mit einer mittleren Molmasse von 6000 gmol-1 (entsprechend 136 Ethylenoxideinheiten), das ca. 3 Gewichtsteile Vinylacetat pro Gewichtsteil Polyethylenoxid enthält. Dieses Polymer, das eine mittlere Molmasse von ca. 24000 gmol-1 besitzt, wird kommerziell von der BASF unter dem Namen Sokalan(r) HP22 vertrieben.

Terpolymere aus Crotonsäure, Vinylacetat und einem Allyl- oder Methallylester

Diese Terpolymere enthalten Monomereinheiten der allgemeinen Formeln (II) und (IV) (siehe oben) sowie Monomereinheiten aus einem oder mehreren Allyl- oder Methallyestern der Formel VII:



worin R^3 für $-\text{H}$ oder $-\text{CH}_3$, R^2 für $-\text{CH}_3$ oder $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ und R^1 für $-\text{CH}_3$ oder einen gesättigten geradkettigen oder verzweigten C_{1-6} -Alkylrest steht und die Summe der Kohlenstoffatome in den Resten R^1 und R^2 vorzugsweise 7, 6, 5, 4, 3 oder 2 ist.

Die vorstehend genannten Terpolymeren resultieren vorzugsweise aus der Copolymerisation von 7 bis 12 Gew.-% Crotonsäure, 65 bis 86 Gew.-%, vorzugsweise 71 bis 83 Gew.-% Vinylacetat und 8 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 17 Gew.-% Allyl- oder Methallylestern der Formel VII.

- Tetra- und Pentapolymere aus
 - i) Crotonsäure oder Allyloxyessigsäure
 - ii) Vinylacetat oder Vinylpropionat
 - iii) verzweigten Allyl- oder Methallylestern
 - iv) Vinylethern, Vinylestern oder geradkettigen Allyl- oder Methallylestern
- Crotonsäure-Copolymere mit einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe Ethylen, Vinylbenzol, Vinylmethylether, Acrylamid und deren wasserlöslicher Salze
- Terpolymere aus Vinylacetat, Crotonsäure und Vinylestern einer gesättigten aliphatischen in α -Stellung verzweigten Monocarbonsäure.

Weitere, bevorzugt als Bestandteil der Beschichtung einsetzbare Polymere sind kationische Polymere. Unter den kationischen Polymeren sind dabei die permanent kationischen Polymere bevorzugt. Als „permanent kationisch“ werden erfindungsgemäß solche Polymeren bezeichnet, die unabhängig vom pH-Wert der Mittels (also sowohl der Beschichtung als auch des Formkörpers) eine kationische Gruppe aufweisen. Dies sind in der Regel Polymere, die ein quartäres Stickstoffatom, beispielsweise in Form einer Ammoniumgruppe, enthalten.

Bevorzugte kationische Polymere sind beispielsweise

- quaternisierte Cellulose-Derivate, wie sie unter den Bezeichnungen Celquat® und Polymer JR® im Handel erhältlich sind. Die Verbindungen Celquat® H 100, Celquat® L 200 und Polymer JR® 400 sind bevorzugte quaternierte Cellulose-Derivate.
- Polysiloxane mit quaternären Gruppen, wie beispielsweise die im Handel erhältlichen Produkte Q2-7224 (Hersteller: Dow Corning; ein stabilisiertes Trimethylsilylamodimethicon), Dow Corning® 929 Emulsion (enthaltend ein hydroxyl-amino-modifiziertes Silicon, das auch als Amodimethicone bezeichnet wird), SM-2059 (Hersteller: General Electric), SLM-55067 (Hersteller: Wacker) sowie Abil®-Quat 3270 und 3272 (Hersteller: Th. Goldschmidt; di-quaternäre Polydimethylsiloxane, Quaternium-80),
- Kationische Guar-Derivate, wie insbesondere die unter den Handelsnamen Cosmedia® Guar und Jaguar® vertiebenen Produkte,
- Polymere Dimethyldiallylammoniumsalze und deren Copolymere mit Estern und Amiden von Acrylsäure und Methacrylsäure. Die unter den Bezeichnungen Merquat® 100 (Poly(dimethyldiallylammoniumchlorid)) und Merquat® 550 (Dimethyldiallylammoniumchlorid-Acrylamid-Copolymer) im Handel erhältlichen Produkte sind Beispiele für solche kationischen Polymere.

- Copolymere des Vinylpyrrolidons mit quaternierten Derivaten des Dialkylaminoacrylats und -methacrylats, wie beispielsweise mit Diethylsulfat quaternierte Vinylpyrrolidon-Dimethylaminomethacrylat-Copolymere. Solche Verbindungen sind unter den Bezeichnungen Gafquat®734 und Gafquat®755 im Handel erhältlich.
- Vinylpyrrolidon-Methoimidazoliniumchlorid-Copolymere, wie sie unter der Bezeichnung Luviquat® angeboten werden.
- quaternierter Polyvinylalkohol

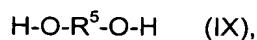
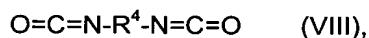
sowie die unter den Bezeichnungen

- Polyquaternium 2,
- Polyquaternium 17,
- Polyquaternium 18 und
- Polyquaternium 27

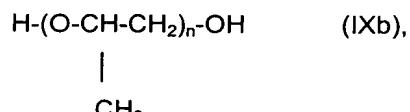
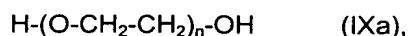
bekannten Polymeren mit quartären Stickstoffatomen in der Polymerhauptkette. Die genannten Polymere sind dabei nach der sogenannten INCI-Nomenklatur bezeichnet, wobei sich detaillierte Angaben im CTFA International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook, 5th Edition, The Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association, Washington, 1997, finden, auf die hier ausdrücklich Bezug genommen wird.

Erfindungsgemäß bevorzugte kationische Polymere sind quaternisierte Cellulose-Derivate sowie polymere Dimethyldiallylammoniumsalze und deren Copolymere. Kationische Cellulose-Derivate, insbesondere das Handelsprodukt Polymer®JR 400, sind ganz besonders bevorzugte kationische Polymere.

Weitere geeignete Beschichtungsmaterialien sind Polyurethane, die üblicherweise aus Diisocyanaten (VIII) und Diolen (IX) aufgebaut sind.



wobei die Diole mindestens anteilsweise ausgewählt sind aus Polyethylenglycolen (IXa) und/oder Polypropylenglycolen (IXb)



und R⁴ sowie R⁵ unabhängig voneinander für einen substituierten oder unsubstituierten, geradkettigen oder verzweigten Alkyl-, Aryl- oder Alkylarylrest mit 1 bis 24 Kohlenstoff-atomen und n jeweils für Zahlen von 5 bis 2000 stehen.

Als Beschichtungsmaterialien können auch Polyurethane eingesetzte werden.

Polyurethane sind Polyaddukte aus mindestens zwei verschiedenen Monomertypen,

- einem Di- oder Polyisocyanat (A) und
- einer Verbindung (B) mit mindestens 2 aktiven Wasserstoffatomen pro Molekül

Die in der Beschichtung einsetzbaren Polyurethane werden dabei aus Reaktionsgemischen erhalten, in denen mindestens ein Diisocyanat der Formel (VIII) und mindestens ein Polyethylenglycol der Formel (IXa) und/oder mindestens ein Polypropylenglycol der Formel (IXb) enthalten sind.

Zusätzlich können die Reaktionsgemische weitere Polyisocyanate enthalten. Auch ein Gehalt der Reaktionsgemische – und damit der Polyurethane – an anderen Diolen, Triolen, Diaminen, Triaminen, Polyetherolen und Polyesterolen ist möglich. Dabei werden die Verbindungen mit mehr als 2 aktiven Wasserstoffatomen üblicherweise nur in geringen Mengen in Kombination mit einem großen Überschuß an Verbindungen mit 2 aktiven Wasserstoffatomen eingesetzt.

Bei Zusatz weiterer Diole etc. sind bestimmte Mengenverhältnisse zu den im Polyurethan ggf. vorliegenden Polyethylen- und/oder Polypropylenglycoleinheiten zu beachten. Hier sind Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper bevorzugt, bei denen mindestens 10 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 25 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 50 Gew.-% uns insbesondere mindestens 75 Gew.-% der in das Polyurethan einreagierten Diole ausgewählt sind aus Polyethylenglycolen (IXa) und/oder Polypropylenglycolen (IXb).

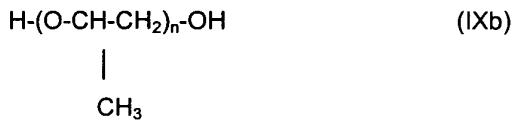
Die Polyurethane enthalten als Monomerbaustein Diisocyanate der Formel (VIII). Als Diisocyanate werden überwiegend Hexamethylendiisocyanat, 2,4- und 2,6-Toluoldiisocyanat, 4,4'-Methylendi(phenylisocyanat) und insbesondere Isophorondiisocyanat eingesetzt. Diese Verbindungen lassen sich durch die vorstehend aufgeführte Formel I beschreiben, in der R¹ für eine verbindende Gruppierung von Kohlenstoffatomen, beispielsweise eine Methylen- Ethylen- Propylen-, Butylen, Pentylen-, Hexylen usw. –Gruppe steht. In den vorstehend genannten, technisch am meisten eingesetzten Hexamethylendiisocyanat (HMDI) gilt R¹ = (CH₂)₆, in 2,4- bzw. 2,6-Toluoldiisocyanat (TDI) steht R¹ für C₆H₃–CH₃, in 4,4'-Methylendi(phenylisocyanat) (MDI) für C₆H₄–CH₂–C₆H₄), und in Isophorondiisocyanat steht R¹ für den Isophoronrest (3,5,5-Trimethyl-2-cyclohexenon).

Die erfindungsgemäß als Beschichtungsmaterial einsetzbaaren Polyurethane enthalten als Monomerbaustein weiterhin Diole der Formel (IX), wobei diese Diole mindestens anteilsweise aus der Gruppe der Polyethylenglycole (IXa) und/oder der Polypropylenglycole (IXb) stammen. Polyethylenglycole sind Polymere des Ethylenglycols, die der allgemeinen Formel (IXa)



genügen, wobei n Werte zwischen 5 und 2000 annehmen kann. Für Polyethylenglycole existieren verschiedene Nomenklaturen, die zu Verwirrungen führen können. Technisch gebräuchlich ist die Angabe des mittleren relativen Molgewichts im Anschluß an die Angabe „PEG“, so daß „PEG 200“ ein Polyethylenglycol mit einer relativen Molmasse von ca. 190 bis ca. 210 charakterisiert. Für kosmetische Inhaltsstoffe wird eine andere Nomenklatur verwendet, in der das Kurzzeichen PEG mit einem Bindestrich versehen wird und direkt an den Bindestrich eine Zahl folgt, die der Zahl n in der oben genannten Formel (IXa) entspricht. Nach dieser Nomenklatur (sogenannte INCI-Nomenklatur, CTFA International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook, 5th Edition, The Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association, Washington, 1997) sind beispielsweise PEG-6, PEG-8, PEG-9, PEG-10, PEG-12, PEG-14 und PEG-16 als Monomerbaustein einsetzbar. Kommerziell erhältlich sind Polyethylenglycole beispielsweise unter den Handelsnamen Carbowax[®] PEG (Union Carbide), Emkapol[®] (ICI Americas), Lipoxol[®] MED (HÜLS America), Polyglycol[®] E (Dow Chemical), Alkapol[®] PEG (Rhone-Poulenc), Lutrol[®] E (BASF).

Polypropylenglycole (Kurzzeichen PPG) sind Polymere des Propylenglycols, die der allgemeinen Formel (IXb)



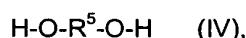
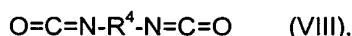
genügen, wobei n Werte zwischen 5 und 2000 annehmen kann.

Sowohl im Falle von Verbindungen der Formel (IXa) als auch bei Verbindungen der Formel (IXb) sind solche Vertreter bevorzugte Monomerbausteine, bei denen die Zahl n für eine Zahl zwischen 6 und 1500, vorzugsweise zwischen 7 und 1200, besonders bevorzugt zwischen 8 und 1000, weiter bevorzugt zwischen 9 und 500 und insbesondere zwischen 10 und 200 steht. Für bestimmte Anwendungen können Polyethylen- und Polypropylenglycole der Formeln (IXa) und/oder (IXb) bevorzugt sein, in denen n für eine Zahl zwischen 15 und 150, vorzugsweise zwischen 20 und 100, besonders bevorzugt zwischen 25 und 75 und insbesondere zwischen 30 und 60 steht.

Beispiele für optional weiter in den Reaktionsmischungen zur Herstellung der Polyurethane enthaltene Verbindungen sind Ethylenglykol, 1,2- und 1,3-Propylenglykol, Butylenglykole, Ethylendia-

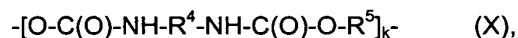
min, Propylendiamin, 1,4-Diaminobutan, Hexamethylendiamin und α,ω -Diamine auf Basis von langkettigen Alkanen oder Polyalkylenoxiden. Bevorzugt sind Polyurethane, die in der Beschichtung zusätzliche Diamine, vorzugsweise Hexamethylendiamin und/oder Hydroxycarbonsäuren, vorzugsweise Dimethyloleipinsäure, enthalten.

Zusammenfassend sind als Polyurethane solche besonders bevorzugt, die aus Diisocyanaten (VIII) und Diolen (IX) aufgebaut sind



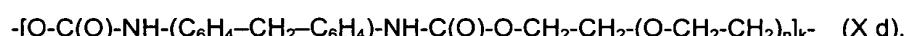
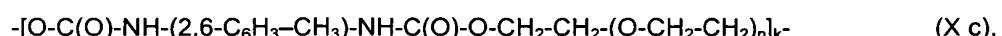
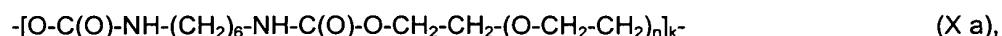
wobei R^4 für eine Methylen- Ethylen- Propylen-, Butylen-, Pentylen-Gruppe oder für $-(\text{CH}_2)_6-$ oder für 2,4- bzw. $2,6-\text{C}_6\text{H}_3-\text{CH}_3$, oder für $\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4$ oder für einen Isophoronrest (3,5,5-Trimethyl-2-cyclohexenon) steht und R^5 ausgewählt ist aus $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-$ oder $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2)_n-$ mit $n = 4$ bis 1999.

Je nachdem, welche Reaktionspartner man miteinander zu den Polyurethanen umsetzt, gelangt man zu Polymeren mit unterschiedlichen Struktureinheiten. Bevorzugte Struktureinheiten sind den der Formel (X) dargestellt



in der R^4 für $-(\text{CH}_2)_6-$ oder für 2,4- bzw. $2,6-\text{C}_6\text{H}_3-\text{CH}_3$, oder für $\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4$ steht und R^5 ausgewählt ist aus $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-$ oder $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-(\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2)_n-$, wobei n eine Zahl von 5 bis 199 und k eine Zahl von 1 bis 2000 ist.

Hierbei sind die als bevorzugt beschriebenen Diisocyanate mit allen als bevorzugt beschriebenen Diolen zu Polyurethanen umsetzbar, so daß bevorzugt eingesetzte Polyurethane eine oder mehrere der Struktureinheiten (X a) bis (X d) besitzen:



-[O-C(O)-NH-(CH₂)₆-NH-C(O)-O- CH(CH₃)-CH₂-(O-CH(CH₃)-CH₂)_n]_k- (X e),

-[O-C(O)-NH-(2,4-C₆H₃-CH₃)-NH-C(O)-O-CH(CH₃)-CH₂-(O-CH(CH₃)-CH₂)_n]_k- (X f),

-[O-C(O)-NH-(2,6-C₆H₃-CH₃)-NH-C(O)-O-CH(CH₃)-CH₂-(O-CH(CH₃)-CH₂)_n]_k- (X g),

-[O-C(O)-NH-(C₆H₄-CH₂-C₆H₄)-NH-C(O)-O-CH(CH₃)-CH₂-(O-CH(CH₃)-CH₂)_n]_k- (X h),

wobei n eine Zahl von 5 bis 199 und k eine Zahl von 1 bis 2000 ist.

Wie bereits vorstehend erwähnt, können die Reaktionsmischungen neben Diisocyanaten (VIII) und Diolen (IX) auch weitere Verbindungen aus der Gruppe der Polyisocyanate (insbesondere Triisocyanate und Tetraisocyanate) sowie aus der Gruppe der Polyole und/oder Di- bzw. Polymaine enthalten. Insbesondere Triole, Tetrole, Pentole und Hexole sowie Di- und Triamine können in den Reaktionsmischungen enthalten sein. Ein Gehalt an Verbindungen mit mehr als zwei „aktiven“ H-Atomen (alle vorstehend genannten Stoffklassen mit Ausnahme der Diamine) führt zu einer teilweisen Vernetzung der Polyurethan-Reaktionsprodukte und kann vorteilhafte Eigenschaften wie beispielsweise Steuerung des Auflöseverhaltens, Abriebstabilität oder Flexibilität der Beschichtung, Verfahrensvorteile beim Aufbringen der Beschichtung etc. bewirken. Üblicherweise beträgt der Gehalt solcher Verbindungen mit mehr als zwei „aktiven“ H-Atomen an der Reaktionsmischung weniger als 20 Gew.-% der insgesamt eingesetzten Reaktionspartner für die Diisocyanate, vorzugsweise weniger als 15 Gew.-% und insbesondere weniger als 5 Gew.-%.

Polyurethane werden insbesondere dann in die Beschichtung eingearbeitet, wenn diese insbesondere gegen mechanische Beanspruchungen resistent sein soll. Die Polyurethane verleihen der Beschichtung Elastizität und Stabilität und können nach der vorstehend angegebenen Menge an wasserlöslichen Polymeren bis zu 50 Gew.-% der Beschichtung ausmachen.

Eine weitere Gruppe geeigneter Polymere sind die sog. LCST-Polymere. Bei den LCST-Polymeren handelt sich um Substanzen, die bei niedrigen Temperaturen eine bessere Löslichkeit aufweisen als bei höheren Temperaturen. Sie werden auch als Substanzen mit unterer kritischer Entmischungstemperatur bzw. Trübungstemperatur bezeichnet.

Die LCST-Substanzen sind vorzugsweise ausgewählt aus alkylierten und/oder hydroxyalkylierten Polysacchariden, Celluloseethern, Acrylamiden, wie Polyisopropylacrylamid, Copolymeren von Acrylamiden, Polyvinylcaprolactam, Copolymeren von Polyvinylcaprolactam, insbesondere solchen mit Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylmethylether, Copolymeren des Polyvinylmethylethers sowie Blends dieser Substanzen.

Beispiele für alkylierte und/oder hydroxyalkylierte Polysaccharide sind Hydroxypropylmethylcellulose (HPMC), Ethyl(hydroxyethyl)cellulose (EHEC), Hydroxypropylcellulose (HPC), Methylcellulose (MC), Propylcellulose (PC), Carboxymethylmethylcellulose (CMMC), Hydroxybutylcellulose (HBC), Hydroxybutylmethylcellulose (HBMC), Hydroxyethylcellulose (HEC), Hydroxyethylcarboxymethylcellulose (HECMC), Hydroxyethylethylcellulose (HEEC), Hydroxypropylcellulose (HPC), Hydroxypropylcarboxymethylcellulose (HPCMC), Hydroxyethylmethylcellulose (HEMC), Methylhydroxyethylcellulose (MHEC), Methylhydroxyethylpropylcellulose (MHEPC) und deren Gemische, wobei Methylcellulose, Methylhydroxyethylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose, Hydroxypropylcellulose sowie leicht ethoxylierte MC oder Gemische der voranstehenden bevorzugt sind.

Weitere Beispiele für LCST-Substanzen sind Gemische von Celluloseethern mit Carboxymethylcellulose (CMC). Weitere Polymere, die eine untere kritische Entmischungstemperatur in Wasser zeigen und die ebenfalls geeignet sind, sind Polymere von Mono- oder Di-N-alkylierten Acrylamiden, wie Isopropylacrylamid, Copolymere von Mono- oder Di-N-substituierten Acrylamiden mit Acrylaten und/oder Acrylsäuren oder Gemische von miteinander verschlungenen Netzwerken der oben genannten (Co)Polymere, Copolymere von Isopropylacrylamid und Polyvinylcaprolactam. Geeignet sind außerdem Copolymere mit Polyethylenoxid, wie Ethylenoxid/Propylenoxidcopolymeren und Ppropfcopolymere von alkylierten Acrylamiden mit Polyethylenoxid, Polymethacrylsäure, Polyvinylalkohol und Copolymere davon, Polyvinylmethylether, bestimmte Proteine wie Poly(VATGVV), eine sich wiederholende Einheit in dem natürlichen Protein Elastin und bestimmte Alginate. Gemische aus diesen Polymeren mit Salzen, niedermolekularen organischen Verbindungen oder Tensiden können ebenfalls als LCST-Substanz verwendet werden.

Das Beschichtungsmaterial wird vorzugsweise bei erhöhter Temperatur aufgebracht, da die Viskosität mit zunehmender Temperatur sinkt und die Ausbildung eines gleichmäßigen und dünnen Beschichtungsfilms erleichtert wird. Erfindungsgemäße Verfahren, die dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung eine Temperatur oberhalb von 30 bis 300°C, vorzugsweise von 35 bis 90°C, besonders bevorzugt von 40 bis 85°C und insbesondere von 50 bis 80°C aufweist, sind bevorzugt.

In einer bevorzugten Ausführungsform kann dem Beschichtungsschritt ein anschließender Trocknungsschritt erfolgen, der vorzugsweise durch Warmluft oder Infrarotbestrahlung erfolgt.

Um die Trocknungszeit zu verkürzen, können, sofern das Beschichtungsmaterial als wässrige Lösung eingesetzt wird, weitere mit Wasser mischbare leichtflüchtige Lösungsmittel zugemischt werden. Diese stammen insbesondere aus der Gruppe der Alkohole, wobei Ethanol, n-Propanol und iso-Propanol bevorzugt sind. Aus Kostengründen empfehlen sich besonders Ethanol und iso-Propanol.

Andere Inhaltsstoffe des Beschichtungsmaterials können beispielsweise Farb- oder Duftstoffe bzw. Pigmente sein. Solche Additive verbessern beispielsweise den visuellen oder olfaktorischen Eindruck der erfindungsgemäß beschichteten Formkörper. Farb- und Duftstoffe wurden vorstehend ausführlich beschrieben. Als Pigmente kommen beispielsweise Weißpigmente wie Titandioxid oder Zinksulfid, Perlglanzpigmente oder Farbpigmente in Betracht, wobei letztere in anorganische Pigmente und organische Pigmente aufgeteilt werden können. Alle genannten Pigmente werden im Falle ihres Einsatzes vorzugsweise feinteilig, d.h. mit mittleren Teilchengrößen von 100 µm und deutlich darunter, eingesetzt.

Die erfindungsgemäß beschichteten Wasch- und Reinigungsmittelformkörper weisen auch bei geringen Mengen an Beschichtungsmaterial bereits deutlich verbesserte Eigenschaften auf. Es ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt, daß die Menge an Beschichtungsmaterial weniger als 1 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 0,5 Gew.-% und insbesondere weniger als 0,25 Gew.-% des Gesamtgewichts des beschichteten Formkörpers ausmacht. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, bei denen das Gewichtsverhältnis von unbeschichtetem Formkörper zu Beschichtung größer als 100 zu 1, vorzugsweise größer als 250 zu 1 und insbesondere größer als 500 zu 1 ist, sind daher bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung.

Durch die geringen Mengen, in denen die vorstehend genannten Polymere bereits eine hoch belastbare und vorteilhafte Beschichtung der vorher verpreßten Wasch- und Reinigungsmittelformkörper bewirken, lassen sich Beschichtungsdicken realisieren, die im Vergleich zu den Abmessungen der Formkörper klein sind. In bevorzugten Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern beträgt die Dicke der Beschichtung auf dem Formkörper 0,1 bis 500 µm, vorzugsweise 0,5 bis 250 µm und insbesondere 5 bis 100 µm.

Vorstehend wurden die Bestandteile der Beschichtung der erfindungsgemäßen Formkörper näher beschrieben. Im folgenden werden die Bestandteile der Formkörper an sich, d.h. der unbeschichteten Formkörper, beschrieben. Diese Formkörper werden nachfolgend zum Teil als „Basisformkörper“ bezeichnet, um eine verbale Abgrenzung gegen den Begriff „Formkörper“ oder „Tablette“ für die erfindungsgemäß beschichteten Wasch- und Reinigungsmittelformkörper zu erreichen, zum Teil wird aber auch der allgemeine Begriff „Formkörper“ verwendet. Da der Gegenstand der vorliegenden Erfindung mit einer Beschichtung versehene Basisformkörper sind, gelten die nachstehend für den Basisformkörper gemachten Angaben selbstverständlich auch für erfindungsgemäße Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, die die entsprechenden Bedingungen erfüllen, und umgekehrt.

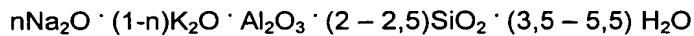
Die Basisformkörper enthalten als wesentliche Bestandteile Gerüststoff(e) und Tensid(e). In den erfindungsgemäßen Basisformkörpern können alle üblicherweise in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzten Gerüststoffe enthalten sein, insbesondere also Zeolithe, Silikate, Carbonate, organi-

sche Cobuilder und –wo keine ökologischen Vorurteile gegen ihren Einsatz bestehen- auch die Phosphate.

Geeignete kristalline, schichtförmige Natriumsilikate besitzen die allgemeine Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1}\text{H}_2\text{O}$, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Derartige kristalline Schichtsilikate werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung **EP-A-0 164 514** beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate der angegebenen Formel sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β - als auch δ -Natriumdisilikate $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5\text{yH}_2\text{O}$ bevorzugt, wobei β -Natriumdisilikat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der internationalen Patentanmeldung **WO-A-91/08171** beschrieben ist.

Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1:2 bis 1:3,3, vorzugsweise von 1:2 bis 1:2,8 und insbesondere von 1:2 bis 1:2,6, welche löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilikaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, Kompaktierung/ Verdichtung oder durch Übertrocknung hervorgerufen worden sein. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff "amorph" auch "röntgenamorph" verstanden. Dies heißt, daß die Silikate bei Röntgenbeugungsexperimenten keine scharfen Röntgenreflexe liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allenfalls ein oder mehrere Maxima der gestreuten Röntgenstrahlung, die eine Breite von mehreren Gradeinheiten des Beugungswinkels aufweisen. Es kann jedoch sehr wohl sogar zu besonders guten Buildereigenschaften führen, wenn die Silikatpartikel bei Elektronenbeugungsexperimenten verwaschene oder sogar scharfe Beugungsmaxima liefern. Dies ist so zu interpretieren, daß die Produkte mikrokristalline Bereiche der Größe 10 bis einige Hundert nm aufweisen, wobei Werte bis max. 50 nm und insbesondere bis max. 20 nm bevorzugt sind. Derartige sogenannte röntgenamorphe Silikate, welche ebenfalls eine Löseverzögerung gegenüber den herkömmlichen Wassergläsern aufweisen, werden beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung **DE-A- 44 00 024** beschrieben. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silikate, compoundierte amorphe Silikate und übertrocknete röntgenamorphe Silikate.

Der eingesetzte feinkristalline, synthetische und gebundenes Wasser enthaltende Zeolith ist vorzugsweise Zeolith A und/oder P. Als Zeolith P wird Zeolith MAP[®] (Handelsprodukt der Firma Crossfield) besonders bevorzugt. Geeignet sind jedoch auch Zeolith X sowie Mischungen aus A, X und/oder P. Kommerziell erhältlich und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt einsetzbar ist beispielsweise auch ein Co-Kristallisat aus Zeolith X und Zeolith A (ca. 80 Gew.-% Zeolith X), das von der Firma CONDEA Augusta S.p.A. unter dem Markennamen VEGOBOND AX[®] vertrieben wird und durch die Formel



beschrieben werden kann. Der Zeolith kann dabei sowohl als Gerüststoff in einem granularen Compound eingesetzt, als auch zu einer Art "Abpuderung" der gesamten zu verpressenden Mischung verwendet werden, wobei üblicherweise beide Wege zur Inkorporation des Zeoliths in das Vorgemisch genutzt werden. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 µm (Volumenverteilung; Meßmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 18 bis 22 Gew.-%, insbesondere 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser.

Selbstverständlich ist auch ein Einsatz der allgemein bekannten Phosphate als Buildersubstanzen möglich, sofern ein derartiger Einsatz nicht aus ökologischen Gründen vermieden werden sollte. Unter der Vielzahl der kommerziell erhältlichen Phosphate haben die Alkalimetallphosphate unter besonderer Bevorzugung von Pentanatrium- bzw. Pentakaliumtriphosphat (Natrium- bzw. Kalium-tripolyphosphat) in der Wasch- und Reinigungsmittel-Industrie die größte Bedeutung.

Alkalimetallphosphate ist dabei die summarische Bezeichnung für die Alkalimetall- (insbesondere Natrium- und Kalium-) -Salze der verschiedenen Phosphorsäuren, bei denen man Metaphosphorsäuren (HPO_3)_n und Orthophosphorsäure H_3PO_4 neben höhermolekularen Vertretern unterscheiden kann. Die Phosphate vereinen dabei mehrere Vorteile in sich: Sie wirken als Alkaliträger, verhindern Kalkbeläge auf Maschinenteilen bzw. Kalkinkrustationen in Geweben und tragen überdies zur Reinigungsleistung bei.

Natriumdihydrogenphosphat, NaH_2PO_4 , existiert als Dihydrat (Dichte 1,91 gcm⁻³, Schmelzpunkt 60°) und als Monohydrat (Dichte 2,04 gcm⁻³). Beide Salze sind weiße, in Wasser sehr leicht lösliche Pulver, die beim Erhitzen das Kristallwasser verlieren und bei 200°C in das schwach saure Diphosphat (Dinatriumhydrogendiphosphat, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$), bei höherer Temperatur in Natriumtrimesaphosphat ($\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$) und Maddrellsches Salz (siehe unten), übergehen. NaH_2PO_4 reagiert sauer; es entsteht, wenn Phosphorsäure mit Natronlauge auf einen pH-Wert von 4,5 eingestellt und die Maische versprüht wird. Kaliumdihydrogenphosphat (primäres oder einbasiges Kaliumphosphat, Kalumbiphosphat, KDP), KH_2PO_4 , ist ein weißes Salz der Dichte 2,33 gcm⁻³, hat einen Schmelzpunkt 253° [Zersetzung unter Bildung von Kaliumpolyphosphat (KPO_3)_x] und ist leicht löslich in Wasser.

Dinatriumhydrogenphosphat (sekundäres Natriumphosphat), Na_2HPO_4 , ist ein farbloses, sehr leicht wasserlösliches kristallines Salz. Es existiert wasserfrei und mit 2 Mol. (Dichte 2,066 gcm⁻³, Wasserlust bei 95°), 7 Mol. (Dichte 1,68 gcm⁻³, Schmelzpunkt 48° unter Verlust von 5 H₂O) und 12 Mol. Wasser (Dichte 1,52 gcm⁻³, Schmelzpunkt 35° unter Verlust von 5 H₂O), wird bei 100° wasserfrei und geht bei stärkerem Erhitzen in das Diphosphat $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ über. Dinatriumhydrogenphosphat wird durch Neutralisation von Phosphorsäure mit Sodalösung unter Verwendung von

Phenolphthalein als Indikator hergestellt. Dikaliumhydrogenphosphat (sekundäres od. zweibasisiges Kaliumphosphat), K_2HPO_4 , ist ein amorphes, weißes Salz, das in Wasser leicht löslich ist.

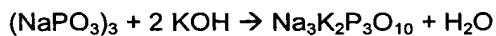
Trinatriumphosphat, tertiäres Natriumphosphat, Na_3PO_4 , sind farblose Kristalle, die als Dodecahydrat eine Dichte von $1,62 \text{ gcm}^{-3}$ und einen Schmelzpunkt von $73\text{--}76^\circ\text{C}$ (Zersetzung), als Decahydrat (entsprechend 19–20% P_2O_5) einen Schmelzpunkt von 100°C und in wasserfreier Form (entsprechend 39–40% P_2O_5) eine Dichte von $2,536 \text{ gcm}^{-3}$ aufweisen. Trinatriumphosphat ist in Wasser unter alkalischer Reaktion leicht löslich und wird durch Eindampfen einer Lösung aus genau 1 Mol Dinatriumphosphat und 1 Mol NaOH hergestellt. Trikaliumphosphat (tertiäres oder dreibasisches Kaliumphosphat), K_3PO_4 , ist ein weißes, zerfließliches, körniges Pulver der Dichte $2,56 \text{ gcm}^{-3}$, hat einen Schmelzpunkt von 1340° und ist in Wasser mit alkalischer Reaktion leicht löslich. Es entsteht z.B. beim Erhitzen von Thomasschlacke mit Kohle und Kaliumsulfat. Trotz des höheren Preises werden in der Reinigungsmittel-Industrie die leichter löslichen, daher hochwirksamen, Kaliumphosphate gegenüber entsprechenden Natrium-Verbindungen vielfach bevorzugt.

Tetranatriumdiphosphat (Natriumpyrophosphat), $Na_4P_2O_7$, existiert in wasserfreier Form (Dichte $2,534 \text{ gcm}^{-3}$, Schmelzpunkt 988° , auch 880° angegeben) und als Decahydrat (Dichte $1,815\text{--}1,836 \text{ gcm}^{-3}$, Schmelzpunkt 94° unter Wasserverlust). Bei Substanzen sind farblose, in Wasser mit alkalischer Reaktion lösliche Kristalle. $Na_4P_2O_7$ entsteht beim Erhitzen von Dinatriumphosphat auf $>200^\circ$ oder indem man Phosphorsäure mit Soda im stöchiometrischen Verhältnis umsetzt und die Lösung durch Versprühen entwässert. Das Decahydrat komplexiert Schwermetall-Salze und Härtebildner und verringert daher die Härte des Wassers. Kaliumdiphosphat (Kaliumpyrophosphat), $K_4P_2O_7$, existiert in Form des Trihydrats und stellt ein farbloses, hygroskopisches Pulver mit der Dichte $2,33 \text{ gcm}^{-3}$ dar, das in Wasser löslich ist, wobei der pH-Wert der 1%igen Lösung bei 25° $10,4$ beträgt.

Durch Kondensation des NaH_2PO_4 bzw. des KH_2PO_4 entstehen höhermol. Natrium- und Kaliumphosphate, bei denen man cyclische Vertreter, die Natrium- bzw. Kaliummetaphosphate und kettenförmige Typen, die Natrium- bzw. Kaliumpolyphosphate, unterscheiden kann. Insbesondere für letztere sind eine Vielzahl von Bezeichnungen in Gebrauch: Schmelz- oder Glühphosphate, Grahamsches Salz, Kurrolsches und Maddrellsches Salz. Alle höheren Natrium- und Kaliumphosphate werden gemeinsam als kondensierte Phosphate bezeichnet.

Das technisch wichtige Pentanatriumtriphosphat, $Na_5P_3O_{10}$ (Natriumtripolyphosphat), ist ein wasserfrei oder mit 6 H_2O kristallisierendes, nicht hygroskopisches, weißes, wasserlösliches Salz der allgemeinen Formel $NaO-[P(O)(ONa)-O]_n-Na$ mit $n=3$. In 100 g Wasser lösen sich bei Zimmer-temperatur etwa 17 g, bei 60° ca. 20 g, bei 100° rund 32 g des kristallwasserfreien Salzes; nach zweistündigem Erhitzen der Lösung auf 100° entstehen durch Hydrolyse etwa 8% Orthophosphat und 15% Diphosphat. Bei der Herstellung von Pentanatriumtriphosphat wird Phosphorsäure mit

Sodalösung oder Natronlauge im stöchiometrischen Verhältnis zur Reaktion gebracht und die Lsg. durch Versprühen entwässert. Ähnlich wie Grahamsches Salz und Natriumdiphosphat löst Pentanatriumtriphosphat viele unlösliche Metall-Verbindungen (auch Kalkseifen usw.). Pentakaliumtriphosphat, $K_5P_3O_{10}$ (Kaliumtripolyphosphat), kommt beispielsweise in Form einer 50 Gew.-% igen Lösung (> 23% P_2O_5 , 25% K_2O) in den Handel. Die Kaliumpolyphosphate finden in der Wasch- und Reinigungsmittel-Industrie breite Verwendung. Weiter existieren auch Natriumkaliumtripolyphosphate, welche ebenfalls im Rahmen der vorliegenden Erfindung einsetzbar sind. Diese entstehen beispielsweise, wenn man Natriumtrimetaphosphat mit KOH hydrolysiert:



Diese sind erfindungsgemäß genau wie Natriumtripolyphosphat, Kaliumtripolyphosphat oder Mischungen aus diesen beiden einsetzbar; auch Mischungen aus Natriumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat oder Mischungen aus Kaliumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat oder Gemische aus Natriumtripolyphosphat und Kaliumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat sind erfindungsgemäß einsetzbar.

Als organische Cobuilder können in den Basisformkörpern insbesondere Polycarboxylate / Polycarbonsäuren, polymere Polycarboxylate, Asparaginsäure, Polyacetale, Dextrine, weitere organische Cobuilder (siehe unten) sowie Phosphonate eingesetzt werden. Diese Stoffklassen werden nachfolgend beschrieben.

Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wobei unter Polycarbonsäuren solche Carbonsäuren verstanden werden, die mehr als eine Säurefunktion tragen. Beispielsweise sind dies Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen.

Auch die Säuren an sich können eingesetzt werden. Die Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und milderen pH-Wertes von Wasch- oder Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

Als Builder sind weiter polymere Polycarboxylate geeignet, dies sind beispielsweise die Alkalimetallsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 500 bis 70000 g/mol.

Bei den für polymere Polycarboxylate angegebenen Molmassen handelt es sich im Sinne dieser Schrift um gewichtsmittlere Molmassen M_w der jeweiligen Säureform, die grundsätzlich mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt wurden, wobei ein UV-Detektor eingesetzt wurde. Die Messung erfolgte dabei gegen einen externen Polyacrylsäure-Standard, der aufgrund seiner strukturellen Verwandtschaft mit den untersuchten Polymeren realistische Molgewichtswerte liefert. Diese Angaben weichen deutlich von den Molgewichtsangaben ab, bei denen Polystyrolsulfonsäuren als Standard eingesetzt werden. Die gegen Polystyrolsulfonsäuren gemessenen Molmassen sind in der Regel deutlich höher als die in dieser Schrift angegebenen Molmassen.

Geeignete Polymere sind insbesondere Polyacrylate, die bevorzugt eine Molekülmasse von 2000 bis 20000 g/mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurzkettigen Polyacrylate, die Molmassen von 2000 bis 10000 g/mol, und besonders bevorzugt von 3000 bis 5000 g/mol, aufweisen, bevorzugt sein.

Geeignet sind weiterhin copolymerne Polycarboxylate, insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymerne der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 2000 bis 70000 g/mol, vorzugsweise 20000 bis 50000 g/mol und insbesondere 30000 bis 40000 g/mol.

Die (co-)polymeren Polycarboxylate können entweder als Pulver oder als wässrige Lösung eingesetzt werden. Der Gehalt der Mittel an (co-)polymeren Polycarboxylaten beträgt vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, insbesondere 3 bis 10 Gew.-%.

Zur Verbesserung der Wasserlöslichkeit können die Polymere auch Allylsulfonsäuren, wie beispielsweise Allyloxybenzolsulfonsäure und Methallylsulfonsäure, als Monomer enthalten.

Insbesondere bevorzugt sind auch biologisch abbaubare Polymere aus mehr als zwei verschiedenen Monomereinheiten, beispielsweise solche, die als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate oder die als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zucker-Derivate enthalten.

Weitere bevorzugte Copolymeren sind solche, die in den deutschen Patentanmeldungen **DE-A-43 03 320** und **DE-A-44 17 734** beschrieben werden und als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze bzw. Acrolein und Vinylacetat aufweisen.

Ebenso sind als weitere bevorzugte Buildersubstanzen polymere Aminodicarbonsäuren, deren Salze oder deren Vorläufersubstanzen zu nennen. Besonders bevorzugt sind Polyasparaginsäuren bzw. deren Salze und Derivate, von denen in der deutschen Patentanmeldung **DE-A-195 40 086** offenbart wird, daß sie neben Cobuilder-Eigenschaften auch eine bleichstabilisierende Wirkung aufweisen.

Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren, welche 5 bis 7 C-Atome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

Weitere geeignete organische Buildersubstanzen sind Dextrine, beispielsweise Oligomere bzw. Polymere von Kohlenhydraten, die durch partielle Hydrolyse von Stärken erhalten werden können. Die Hydrolyse kann nach üblichen, beispielsweise säure- oder enzymkatalysierten Verfahren durchgeführt werden. Vorzugsweise handelt es sich um Hydrolyseprodukte mit mittleren Molmassen im Bereich von 400 bis 500000 g/mol. Dabei ist ein Polysaccharid mit einem Dextroseäquivalent (DE) im Bereich von 0,5 bis 40, insbesondere von 2 bis 30 bevorzugt, wobei DE ein gebräuchliches Maß für die reduzierende Wirkung eines Polysaccharids im Vergleich zu Dextrose, welche ein DE von 100 besitzt, ist. Brauchbar sind sowohl Maltodextrine mit einem DE zwischen 3 und 20 und Trockenglucosesirupe mit einem DE zwischen 20 und 37 als auch sogenannte Gelbdextrine und Weißdextrine mit höheren Molmassen im Bereich von 2000 bis 30000 g/mol.

Bei den oxidierten Derivaten derartiger Dextrine handelt es sich um deren Umsetzungsprodukte mit Oxidationsmitteln, welche in der Lage sind, mindestens eine Alkoholfunktion des Saccharidrings zur Carbonsäurefunktion zu oxidieren. Derartige oxidierte Dextrine und Verfahren ihrer Herstellung sind beispielsweise aus den europäischen Patentanmeldungen **EP-A-0 232 202**, **EP-A-0 427 349**, **EP-A-0 472 042** und **EP-A-0 542 496** sowie den internationalen Patentanmeldungen **WO 92/18542**, **WO 93/08251**, **WO 93/16110**, **WO 94/28030**, **WO 95/07303**, **WO 95/12619** und **WO 95/20608** bekannt. Ebenfalls geeignet ist ein oxidiertes Oligosaccharid gemäß der deutschen Patentanmeldung **DE-A-196 00 018**. Ein an C₆ des Saccharidrings oxidiertes Produkt kann besonders vorteilhaft sein.

Auch Oxydisuccinate und andere Derivate von Disuccinaten, vorzugsweise Ethylendiamindisuccinat, sind weitere geeignete Cobuilder. Dabei wird Ethylendiamin-N,N'-disuccinat (EDDS) be-

vorzugt in Form seiner Natrium- oder Magnesiumsalze verwendet. Weiterhin bevorzugt sind in diesem Zusammenhang auch Glycerindisuccinate und Glycerintrisuccinate. Geeignete Einsatzmengen liegen in zeolithhaltigen und/oder silicathaltigen Formulierungen bei 3 bis 15 Gew.-%.

Weitere brauchbare organische Cobuilder sind beispielsweise acetylierte Hydroxycarbonsäuren bzw. deren Salze, welche gegebenenfalls auch in Lactonform vorliegen können und welche mindestens 4 Kohlenstoffatome und mindestens eine Hydroxygruppe sowie maximal zwei Säuregruppen enthalten. Derartige Cobuilder werden beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung **WO 95/20029** beschrieben.

Eine weitere Substanzklasse mit Cobuildereigenschaften stellen die Phosphonate dar. Dabei handelt es sich insbesondere um Hydroxyalkan- bzw. Aminoalkanphosphonate. Unter den Hydroxyalkanphosphonaten ist das 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP) von besonderer Bedeutung als Cobuilder. Es wird vorzugsweise als Natriumsalz eingesetzt, wobei das Dinatriumsalz neutral und das Tetranatriumsalz alkalisch (pH 9) reagiert. Als Aminoalkanphosphonate kommen vorzugsweise Ethylenediamintetramethylenphosphonat (EDTMP), Diethylentriaminpentamethylenphosphonat (DTPMP) sowie deren höhere Homologe in Frage. Sie werden vorzugsweise in Form der neutral reagierenden Natriumsalze, z. B. als Hexanatriumsalz der EDTMP bzw. als Hepta- und Octa-Natriumsalz der DTPMP, eingesetzt. Als Builder wird dabei aus der Klasse der Phosphonate bevorzugt HEDP verwendet. Die Aminoalkanphosphonate besitzen zudem ein ausgeprägtes Schwermetallbindevermögen. Dementsprechend kann es, insbesondere wenn die Mittel auch Bleiche enthalten, bevorzugt sein, Aminoalkanphosphonate, insbesondere DTPMP, einzusetzen, oder Mischungen aus den genannten Phosphonaten zu verwenden.

Darüber hinaus können alle Verbindungen, die in der Lage sind, Komplexe mit Erdalkalionen auszubilden, als Cobuilder eingesetzt werden.

Die Menge an Gerüststoff beträgt üblicherweise zwischen 10 und 70 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 15 und 60 Gew.-% und insbesondere zwischen 20 und 50 Gew.-%. Die Menge an eingesetzten Buildern ist abhängig vom Verwendungszweck, so daß Bleichmitteltabletten höhere Mengen an Gerüststoffen aufweisen können (beispielsweise zwischen 20 und 70 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 25 und 65 Gew.-% und insbesondere zwischen 30 und 55 Gew.-%), als beispielsweise Waschmitteltabletten (üblicherweise 10 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 12,5 bis 45 Gew.-% uns insbesondere zwischen 17,5 und 37,5 Gew.-%).

Bevorzugte Basisformkörper enthalten weiterhin ein oder mehrere Tensid(e). In den Basisformkörpern können anionische, nichtionische, kationische und/oder amphotere Tenside beziehungsweise Mischungen aus diesen eingesetzt werden. Bevorzugt sind aus anwendungstechnischer Sicht Mischungen aus anionischen und nichtionischen Tensiden. Der Gesamttensidgehalt der Formkörper

liegt bei 5 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Formkörpergewicht, wobei Tensidgehalte über 15 Gew.-% bevorzugt sind.

Als anionische Tenside werden beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate eingesetzt. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise C_{9-13} -Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C_{12-18} -Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C_{12-18} -Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden. Ebenso sind auch die Ester von α -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z.B. die α -sulfonierte Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren geeignet.

Weitere geeignete Aniontenside sind sulfierte Fettsäureglycerinester. Unter Fettsäureglycerinestern sind die Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische zu verstehen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung von einem Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden. Bevorzugte sulfierte Fettsäureglycerinester sind dabei die Sulfierprodukte von gesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure oder Behensäure.

Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der $C_{12-C_{18}}$ -Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der $C_{10-C_{20}}$ -Oxoalkohole und diejenigen Halbester sekundärer Alkohole dieser Kettenlängen bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von fettchemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind die $C_{12-C_{16}}$ -Alkylsulfate und $C_{12-C_{15}}$ -Alkylsulfate sowie $C_{14-C_{15}}$ -Alkylsulfate bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate, welche beispielsweise gemäß den US-Patentschriften 3,234,258 oder 5,075,041 hergestellt werden und als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter dem Namen DAN® erhalten werden können, sind geeignete Aniontenside.

Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C_{7-21} -Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C_{9-11} -Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C_{12-18} -Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet. Sie werden in Reinigungsmitteln aufgrund ihres hohen Schaumverhaltens nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

Weitere geeignete Anionentenside sind auch die Salze der Alkylsulfobernsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobernsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C₈₋₁₈-Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen (Beschreibung siehe unten). Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingeengter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbernsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen in Betracht. Geeignet sind gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierte Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z.B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische.

Die anionischen Tenside einschließlich der Seifen können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor.

Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C₁₂₋₁₄-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C₉₋₁₁-Alkohol mit 7 EO, C₁₃₋₁₅-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C₁₂₋₁₈-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C₁₂₋₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂₋₁₈-Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

Außerdem können als weitere nichtionische Tenside auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel $RO(G)_x$ eingesetzt werden, in der R einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Mono-glykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4.

Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester, wie sie beispielsweise in der japanischen Patentanmeldung **JP 58/217598** beschrieben sind oder die vorzugsweise nach dem in der internationalen Patentanmeldung **WO-A-90/13533** beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

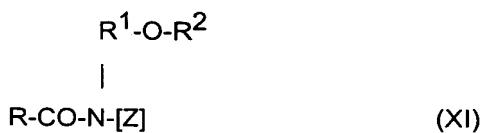
Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (IX),



in der RCO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^1 für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Polyhydroxyfettsäureamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können.

Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (XI),



in der R für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R¹ für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R² für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C₁₋₄-Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest steht, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes.

[Z] wird vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines reduzierten Zuckers erhalten, beispielsweise Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann beispielsweise nach der Lehre der internationalen Anmeldung WO-A-95/07331 durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind Basisformkörper bevorzugt, die anionische(s) und nichtionische(s) Tensid(e) enthalten, wobei anwendungstechnische Vorteile aus bestimmten Mengenverhältnissen, in denen die einzelnen Tensidklassen eingesetzt werden, resultieren können.

So sind beispielsweise Basisformkörper besonders bevorzugt, bei denen das Verhältnis von Aniontensid(en) zu Niotensid(en) zwischen 10:1 und 1:10, vorzugsweise zwischen 7,5:1 und 1:5 und insbesondere zwischen 5:1 und 1:2 beträgt. Bevorzugt sind auch Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, die anionische(s) und/oder nichtionische(s) Tensid(e) enthalten und Gesamt-Tensidgehalte oberhalb von 2,5 Gew.-%, vorzugsweise oberhalb von 5 Gew.-% und insbesondere oberhalb von 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Formkörperegewicht, aufweisen. Besonders bevorzugt sind Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, die Tensid(e), vorzugsweise anionische(s) und/oder nichtionische(s) Tensid(e), in Mengen von 5 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise von 7,5 bis 35 Gew.-%, besonders bevorzugt von 10 bis 30 Gew.-% uns insbesondere von 12,5 bis 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Formkörperegewicht, enthalten.

Es kann aus anwendungstechnischer Sicht Vorteile haben, wenn bestimmte Tensidklassen in einigen Phasen der Basisformkörper oder im gesamten Formkörper, d.h. in allen Phasen, nicht enthalten sind. Eine weitere wichtige Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sieht daher vor, daß mindestens eine Phase der Formkörper frei von nichtionischen Tensiden ist.

Umgekehrt kann aber auch durch den Gehalt einzelner Phasen oder des gesamten Formkörpers, d.h. aller Phasen, an bestimmten Tensiden ein positiver Effekt erzielt werden. Das Einbringen der oben beschriebenen Alkylpolyglycoside hat sich dabei als vorteilhaft erwiesen, so daß Basisformkörper bevorzugt sind, in denen mindestens eine Phase der Formkörper Alkylpolyglycoside enthält.

Ähnlich wie bei den nichtionischen Tensiden können auch aus dem Weglassen von anionischen Tensiden aus einzelnen oder allen Phasen Basisformkörper resultieren, die sich für bestimmte Anwendungsgebiete besser eignen. Es sind daher im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Wasch- und Reinigungsmittelformkörper denkbar, bei denen mindestens eine Phase der Formkörper frei von anionischen Tensiden ist.

Um den Zerfall hochverdichteter Formkörper zu erleichtern, ist es möglich, Desintegrationshilfsmittel, sogenannte Tablettensprengmittel, in diese einzuarbeiten, um die Zerfallszeiten zu verkürzen. Unter Tablettensprengmitteln bzw. Zerfallsbeschleunigern werden gemäß Römpf (9. Auflage, Bd. 6, S. 4440) und Voigt "Lehrbuch der pharmazeutischen Technologie" (6. Auflage, 1987, S. 182-184) Hilfsstoffe verstanden, die für den raschen Zerfall von Tabletten in Wasser oder Magensaft und für die Freisetzung der Pharmaka in resorbierbarer Form sorgen.

Diese Stoffe, die auch aufgrund ihrer Wirkung als "Spreng"mittel bezeichnet werden, vergrößern bei Wasserzutritt ihr Volumen, wobei einerseits das Eigenvolumen vergrößert (Quellung), andererseits auch über die Freisetzung von Gasen ein Druck erzeugt werden kann, der die Tablette in kleinere Partikel zerfallen lässt. Altbekannte Desintegrationshilfsmittel sind beispielsweise Carbonat/Citronensäure-Systeme, wobei auch andere organische Säuren eingesetzt werden können. Quellende Desintegrationshilfsmittel sind beispielsweise synthetische Polymere wie Polyvinylpyrrolidon (PVP) oder natürliche Polymere bzw. modifizierte Naturstoffe wie Cellulose und Stärke und ihre Derivate, Alginate oder Casein-Derivate.

Bevorzugte Basissmittelformkörper enthalten 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 7 Gew.-% und insbesondere 4 bis 6 Gew.-% eines oder mehrerer Desintegrationshilfsmittel, jeweils bezogen auf das Formkörpergewicht.

Als bevorzugte Desintegrationsmittel werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis eingesetzt, so daß bevorzugte Basisformkörper ein solches Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 7 Gew.-% und insbesondere 4 bis 6 Gew.-% enthalten. Reine Cellulose weist die formale Bruttozusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_n$ auf und stellt formal betrachtet ein β -1,4-Polyacetal von Cellobiose dar, die ihrerseits aus zwei Molekülen Glucose aufgebaut ist. Geeignete Cellulosen bestehen dabei aus ca. 500 bis 5000 Glucose-Einheiten und haben demzufolge durchschnittliche Molmassen von 50.000 bis 500.000. Als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis verwendbar sind im Rahmen der vorlie-

genden Erfindung auch Cellulose-Derivate, die durch polymeranaloge Reaktionen aus Cellulose erhältlich sind. Solche chemisch modifizierten Cellulosen umfassen dabei beispielsweise Produkte aus Veresterungen bzw. Veretherungen, in denen Hydroxy-Wasserstoffatome substituiert wurden. Aber auch Cellulosen, in denen die Hydroxy-Gruppen gegen funktionelle Gruppen, die nicht über ein Sauerstoffatom gebunden sind, ersetzt wurden, lassen sich als Cellulose-Derivate einsetzen. In die Gruppe der Cellulose-Derivate fallen beispielsweise Alkalicellulosen, Carboxymethylcellulose (CMC), Celluloseester und -ether sowie Aminocellulosen. Die genannten Cellulosederivate werden vorzugsweise nicht allein als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis eingesetzt, sondern in Mischung mit Cellulose verwendet. Der Gehalt dieser Mischungen an Cellulosederivaten beträgt vorzugsweise unterhalb 50 Gew.-%, besonders bevorzugt unterhalb 20 Gew.-%, bezogen auf das Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis. Besonders bevorzugt wird als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis reine Cellulose eingesetzt, die frei von Cellulosederivaten ist.

Die als Desintegrationshilfsmittel eingesetzte Cellulose wird vorzugsweise nicht in feinteiliger Form eingesetzt, sondern vor dem Zumischen zu den zu verpressenden Vorgemischenen in eine gröbere Form überführt, beispielsweise granuliert oder kompaktiert. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, die Sprengmittel in granularer oder gegebenenfalls cogranulierter Form enthalten, werden in den deutschen Patentanmeldungen **DE 197 09 991** (Stefan Herzog) und **DE 197 10 254** (Henkel) sowie der internationalen Patentanmeldung **WO98/40463** (Henkel) beschrieben. Diesen Schriften sind auch nähere Angaben zur Herstellung granulierter, kompakter oder cogranulierter Cellulosesprengmittel zu entnehmen. Die Teilchengrößen solcher Desintegrationsmittel liegen zumeist oberhalb 200 µm, vorzugsweise zu mindestens 90 Gew.-% zwischen 300 und 1600 µm und insbesondere zu mindestens 90 Gew.-% zwischen 400 und 1200 µm. Die vorstehend genannten und in den zitierten Schriften näher beschriebenen größeren Desintegrationshilfsmittel auf Cellulosebasis sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt als Desintegrationshilfsmittel einzusetzen und im Handel beispielsweise unter der Bezeichnung **Arbocel® TF-30-HG** von der Firma Rettenmaier erhältlich.

Als weiteres Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis oder als Bestandteil dieser Komponente kann mikrokristalline Cellulose verwendet werden. Diese mikrokristalline Cellulose wird durch partielle Hydrolyse von Cellulosen unter solchen Bedingungen erhalten, die nur die amorphen Bereiche (ca. 30% der Gesamt-Cellulosemasse) der Cellulosen angreifen und vollständig auflösen, die kristallinen Bereiche (ca. 70%) aber unbeschadet lassen. Eine nachfolgende Desaggregation der durch die Hydrolyse entstehenden mikrofeinen Cellulosen liefert die mikrokristallinen Cellulosen, die Primärteilchengrößen von ca. 5 µm aufweisen und beispielsweise zu Granulaten mit einer mittleren Teilchengröße von 200 µm kompaktierbar sind.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper enthalten zusätzlich ein Desintegrationshilfsmittel, vorzugsweise ein Desintegrationshilfsmittel auf

Cellulosebasis, vorzugsweise in granularer, cogranulierter oder kompakter Form, in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 3 bis 7 Gew.-% und insbesondere von 4 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Formkörpergewicht, wobei bevorzugte Desintegrationshilfsmittel mittlere Teilchengrößen oberhalb von 300 µm, vorzugsweise oberhalb von 400 µm und insbesondere oberhalb von 500 µm aufweisen.

Neben den genannten Bestandteilen Builder, Tensid und Desintegrationshilfsmittel, können die erfindungsgemäß zu beschichtenden Wasch- und Reinigungsmittelformkörper weitere in Wasch- und Reinigungsmittel übliche Inhaltsstoffe aus der Gruppe der Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Farbstoffe, Duftstoffe, optischen Aufheller, Enzyme, Schauminhibitoren, Silikonöle, Antiredepositonsmittel, Vergrauungsinhibitoren, Farübertragungsinhibitoren und Korrosionsinhibitoren enthalten.

Zur Entfaltung der gewünschten Bleichleistung können die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper der vorliegenden Erfindung Bleichmittel enthalten. Hierbei haben sich insbesondere die gebräuchlichen Bleichmittel aus der Gruppe Natriumperborat-Monohydrat, Natriumperborat-Tetrahydrat und Natriumpercarbonat bewährt.

„Natriumpercarbonat“ ist eine in unspezifischer Weise verwendete Bezeichnung für Natriumcarbonat-Peroxhydrate, welche streng genommen keine „Percarbonate“ (also Salze der Perkohlensäure) sondern Wasserstoffperoxid-Addukte an Natriumcarbonat sind. Die Handelsware hat die durchschnittliche Zusammensetzung $2 \text{ Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}_2$ und ist damit kein Peroxycarbonat. Natriumpercarbonat bildet ein weißes, wasserlösliches Pulver der Dichte $2,14 \text{ g cm}^{-3}$, das leicht in Natriumcarbonat und bleichend bzw. oxidierend wirkenden Sauerstoff zerfällt.

Natriumcarbonatperoxyhydrat wurde erstmals 1899 durch Fällung mit Ethanol aus einer Lösung von Natriumcarbonat in Wasserstoffperoxid erhalten, aber irrtümlich als Peroxycarbonat angesehen. Erst 1909 wurde die Verbindung als Wasserstoffperoxid-Anlagerungsverbindung erkannt, dennoch hat die historische Bezeichnung „Natriumpercarbonat“ sich in der Praxis durchgesetzt.

Die industrielle Herstellung von Natriumpercarbonat wird überwiegend durch Fällung aus wässriger Lösung (sogenanntes Naßverfahren) hergestellt. Hierbei werden wässrige Lösungen von Natriumcarbonat und Wasserstoffperoxid vereinigt und das Natriumpercarbonat durch Aussalzmittel (überwiegend Natriumchlorid), Kristallisierhilfsmittel (beispielsweise Polyphosphate, Polyacrylate) und Stabilisatoren (beispielsweise Mg^{2+} -Ionen) gefällt. Das ausgefällte Salz, das noch 5 bis 12 Gew.-% Mutterlauge enthält, wird anschließend abzentrifugiert und in Fließbett-Trocknern bei 90°C getrocknet. Das Schüttgewicht des Fertigprodukts kann je nach Herstellungsprozeß zwischen 800 und 1200 g/l schwanken. In der Regel wird das Percarbonat durch ein zusätzliches Coating stabilisiert. Coatingverfahren und Stoffe, die zur Beschichtung eingesetzt werden, sind in der Patentlite-

ratur breit beschrieben. Grundsätzlich können alle handelsüblichen Percarbonattypen eingesetzt werden, wie sie beispielsweise von den Firmen Solvay Interox, Degussa, Kemira oder Akzo angeboten werden.

Bei den eingesetzten Bleichmitteln ist der Gehalt der Formkörper an diesen Stoffen vom Einsatzzweck der Formkörper abhängig. Während übliche Universalwaschmittel in Tablettenform zwischen 5 und 30 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 7,5 und 25 Gew.-% und insbesondere zwischen 12,5 und 22,5 Gew.-% Bleichmittel enthalten, liegen die Gehalte bei Bleichmittel- oder Bleichboostertabletten zwischen 15 und 50 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 22,5 und 45 Gew.-% und insbesondere zwischen 30 und 40 Gew.-%.

Zusätzlich zu den eingesetzten Bleichmitteln können die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper Bleichaktivator(en) enthalten, was im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt ist. Bleichaktivatoren werden in Wasch- und Reinigungsmittel eingearbeitet, um beim Waschen bei Temperaturen von 60 °C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen. Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoësäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acyierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), acyierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acyierte Glykourile, insbesondere Tetraacetylglykouril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acyierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acyierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat und 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran.

Zusätzlich zu den konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch sogenannte Bleichkatalysatoren in die Formkörper eingearbeitet werden. Bei diesen Stoffen handelt es sich um bleichverstärkende Übergangsmetallsalze bzw. Übergangsmetallkomplexe wie beispielsweise Mn-, Fe-, Co-, Ru - oder Mo-Salenkomplexe oder -carbonylkomplexe. Auch Mn-, Fe-, Co-, Ru-, Mo-, Ti-, V- und Cu-Komplexe mit N-haltigen Tripod-Liganden sowie Co-, Fe-, Cu- und Ru-Amminkomplexe sind als Bleichkatalysatoren verwendbar.

Wenn die Formkörper Bleichaktivatoren enthalten, enthalten sie, jeweils bezogen auf den gesamten Formkörper, zwischen 0,5 und 30 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 1 und 20 Gew.-% und insbesondere zwischen 2 und 15 Gew.-% eines oder mehrerer Bleichaktivatoren oder Bleichkatalysatoren. Je nach Verwendungszweck der hergestellten Formkörper können diese Mengen variieren. So sind in typischen Universalwaschmitteltabuletten Bleichaktivator-Gehalte zwischen 0,5 und

10 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 2 und 8 Gew.-% und insbesondere zwischen 4 und 6 Gew.-% üblich, während Bleichmitteltabletten durchaus höhere Gehalte, beispielsweise zwischen 5 und 30 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 7,5 und 25 Gew.-% und insbesondere zwischen 10 und 20 Gew.-% aufweisen können. Der Fachmann ist dabei in seiner Formulierungsfreiheit nicht eingeschränkt und kann auf diese Weise stärker oder schwächer bleichende Waschmitteltabletten, Reinigungsmitteltabletten oder Bleichmitteltabletten herstellen, indem er die Gehalte an Bleichaktivator und Bleichmittel variiert.

Ein besonders bevorzugt verwendeter Bleichaktivator ist das N,N,N',N'-Tetraacetylethylendiamin, das in Wasch- und Reinigungsmitteln breite Verwendung findet. Dementsprechend sind bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper dadurch gekennzeichnet, daß als Bleichaktivator Tetraacetylethylendiamin in den oben genannten Mengen eingesetzt wird.

Neben den genannten Bestandteilen Bleichmittel, Bleichaktivator, Builder, Tensid und Desintegrationshilfsmittel, können die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper weitere in Wasch- und Reinigungsmittel übliche Inhaltsstoffe aus der Gruppe der Farbstoffe, Duftstoffe, optischen Aufheller, Enzyme, Schauminhibitoren, Silikonöle, Antiredepositionsmittel, Vergrauungsinhibitoren, Farübertragungsinhibitoren und Korrosionsinhibitoren enthalten.

Um den ästhetischen Eindruck der Wasch- und Reinigungsmittelformkörper zu verbessern, können sie mit geeigneten Farbstoffen eingefärbt werden. Bevorzugte Farbstoffe, deren Auswahl dem Fachmann keinerlei Schwierigkeit bereitet, besitzen eine hohe Lagerstabilität und Unempfindlichkeit gegenüber den übrigen Inhaltsstoffen der Mittel und gegen Licht sowie keine ausgeprägte Substantivität gegenüber Textilfasern, um diese nicht anzufärben.

Bevorzugt für den Einsatz in den Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern sind alle Färbemittel, die im Waschprozeß oxidativ zerstört werden können sowie Mischungen derselben mit geeigneten blauen Farbstoffen, sog. Blautönen. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen Färbemittel einzusetzen, die in Wasser oder bei Raumtemperatur in flüssigen organischen Substanzen löslich sind. Geeignet sind beispielsweise anionische Färbemittel, z.B. anionische Nitrosofarbstoffe. Ein mögliches Färbemittel ist beispielsweise Naphtholgrün (Colour Index (CI) Teil 1: Acid Green 1; Teil 2: 10020), das als Handelsprodukt beispielsweise als Basacid® Grün 970 von der Fa. BASF, Ludwigshafen, erhältlich ist, sowie Mischungen dieser mit geeigneten blauen Farbstoffen. Als weitere Färbemittel kommen Pigmosol® Blau 6900 (CI 74160), Pigmosol® Grün 8730 (CI 74260), Basonyl® Rot 545 FL (CI 45170), Sandolan® Rhodamin EB400 (CI 45100), Basacid® Gelb 094 (CI 47005), Sicovit® Patentblau 85 E 131 (CI 42051), Acid Blue 183 (CAS 12217-22-0, CI Acidblue 183), Pigment Blue 15 (CI 74160), Suprano® Blau GLW (CAS 12219-32-8, CI Acidblue 221)), Nylosan® Gelb N-7GL SGR (CAS 61814-57-1, CI Acidyellow 218) und/oder Sandolan Blau (CI Acid Blue 182, CAS 12219-26-0) zum Einsatz.

Bei der Wahl des Färbemittels muß beachtet werden, daß die Färbemittel keine zu starke Affinität gegenüber den textilen Oberflächen und hier insbesondere gegenüber Kunstfasern aufweisen. Gleichzeitig ist auch bei der Wahl geeigneter Färbemittel zu berücksichtigen, daß Färbemittel unterschiedliche Stabilitäten gegenüber der Oxidation aufweisen. Im allgemeinen gilt, daß wasserunlösliche Färbemittel gegen Oxidation stabiler sind als wasserlösliche Färbemittel. Abhängig von der Löslichkeit und damit auch von der Oxidationsempfindlichkeit variiert die Konzentration des Färbemittels in den Wasch- oder Reinigungsmitteln. Bei gut wasserlöslichen Färbemitteln, z.B. dem oben genannten Basacid® Grün oder dem gleichfalls oben genannten Sandolan® Blau, werden typischerweise Färbemittel-Konzentrationen im Bereich von einigen 10^{-2} bis 10^{-3} Gew.-% gewählt. Bei den auf Grund ihrer Brillanz insbesondere bevorzugten, allerdings weniger gut wasserlöslichen Pigmentfarbstoffen, z.B. den oben genannten Pigmotsol®-Farbstoffen, liegt die geeignete Konzentration des Färbemittels in Wasch- oder Reinigungsmitteln dagegen typischerweise bei einigen 10^{-3} bis 10^{-4} Gew.-%.

Die Formkörper können optische Aufheller vom Typ der Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze enthalten. Geeignet sind z.B. Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino)stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyrole anwesend sein, z.B. die Alkalosalze des 4,4'-Bis(2-sulfostyryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostyryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstyryl)-4'-(2-sulfostyryl)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden. Die optischen Aufheller werden in den Wasch- und Reinigungsmittel-formkörper in Konzentrationen zwischen 0,01 und 1 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,05 und 0,5 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,1 und 0,25 Gew.-%, jeweils bezogen auf den gesamten Formkörper, eingesetzt.

Duftstoffe werden zugesetzt, um den ästhetischen Eindruck der Produkte zu verbessern und dem Verbraucher neben der Leistung des Produkts ein visuell und sensorisch "typisches und unverwechselbares" Produkt zur Verfügung zu stellen. Als Parfümöl bzw. Duftstoffe können einzelne Riechstoffverbindungen, z.B. die synthetischen Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z.B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzyl-carbinyacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenyl-glycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrrylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z.B. die linearen Alkanale mit 8-18 C-Atomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetraldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. die Jonone, α -Isomethylionon und Methyl-cedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpineol, zu den

Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene wie Limonen und Pinen. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Solche Parfümöl können auch natürliche Riechstoffgemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind, z.B. Pine-, Citrus-, Jasmin-, Patchouly-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl. Ebenfalls geeignet sind Muskateller, Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeeröl, Vetiveröl, Olibanumöl, Galbanumöl und Labdanumöl sowie Orangenblütenöl, Neroliol, Orangenschalenöl und Sandelholzöl.

Üblicherweise liegt der Gehalt der Wasch- und Reinigungsmittelformkörper an Duftstoffen bis zu 2 Gew.-% der gesamten Formulierung. Die Duftstoffe können direkt in die Mittel eingearbeitet werden, es kann aber auch vorteilhaft sein, die Duftstoffe auf Träger aufzubringen, die die Haftung des Parfüms auf der Wäsche verstärken und durch eine langsamere Duftfreisetzung für langanhaltenden Duft der Textilien sorgen. Als solche Trägermaterialien haben sich beispielsweise Cyclodextrine bewährt, wobei die Cyclodextrin-Parfüm-Komplexe zusätzlich noch mit weiteren Hilfsstoffen beschichtet werden können.

Als Enzyme kommen insbesondere solche aus der Klassen der Hydrolasen wie der Proteasen, Esterasen, Lipasen bzw. lipolytisch wirkende Enzyme, Amylasen, Cellulasen bzw. andere Glykosylhydrolasen und Gemische der genannten Enzyme in Frage. Alle diese Hydrolasen tragen in der Wäsche zur Entfernung von Verfleckungen wie protein-, fett- oder stärkehaltigen Verfleckungen und Vergrauungen bei. Cellulasen und andere Glykosylhydrolasen können darüber hinaus durch das Entfernen von Pilling und Mikrofibrillen zur Farberhaltung und zur Erhöhung der Weichheit des Textils beitragen. Zur Bleiche bzw. zur Hemmung der Farübertragung können auch Oxidoreduktasen eingesetzt werden. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus*, *Coprinus Cinereus* und *Humicola insolens* sowie aus deren gentechnisch modifizierten Varianten gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lents* gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease und Cellulase oder aus Cellulase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder aus Protease, Amylase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease, Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen und Cellulase, insbesondere jedoch Protease und/oder Lipasehaltige Mischungen bzw. Mischungen mit lipolytisch wirkenden Enzymen von besonderem Interesse. Beispiele für derartige lipolytisch wirkende Enzyme sind die bekannten Cutinasen. Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Zu den geeigneten Amylasen zählen insbesondere alpha-Amylasen, Iso-Amylasen, Pullulanasen und Pektinasen. Als Cellulasen werden vorzugsweise Cellobiohydrolasen, Endoglucanases und -Glucosidasen, die auch Cellobiasen genannt werden, bzw. Mischungen aus diesen eingesetzt. Da sich verschiedene

Cellulase-Typen durch ihre CMCase- und Avicelase-Aktivitäten unterscheiden, können durch gezielte Mischungen der Cellulasen die gewünschten Aktivitäten eingestellt werden.

Die Enzyme können an Trägerstoffe adsorbiert oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Der Anteil der Enzyme, Enzymmischungen oder Enzymgranulate kann beispielsweise etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis etwa 4,5 Gew.-% betragen.

Zusätzlich können die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper auch Komponenten enthalten, welche die Öl- und Fettauswaschbarkeit aus Textilien positiv beeinflussen (sogenannte soil repellents). Dieser Effekt wird besonders deutlich, wenn ein Textil verschmutzt wird, das bereits vorher mehrfach mit einem Waschmittel, das diese öl- und fettlösende Komponente enthält, gewaschen wurde. Zu den bevorzugten öl- und fettlösenden Komponenten zählen beispielsweise nichtionische Celluloseether wie Methylcellulose und Methylhydroxy-propylcellulose mit einem Anteil an Methoxyl-Gruppen von 15 bis 30 Gew.-% und an Hydroxypropoxyl-Gruppen von 1 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf den nichtionischen Celluloseether, sowie die aus dem Stand der Technik bekannten Polymere der Phthalsäure und/oder der Terephthalsäure bzw. von deren Derivaten, insbesondere Polymere aus Ethylenterephthalaten und/oder Polyethylenglykoterephthalaten oder anionisch und/oder nichtionisch modifizierten Derivaten von diesen. Besonders bevorzugt von diesen sind die sulfonierten Derivate der Phthalsäure- und der Terephthalsäure-Polymere.

Die Herstellung der zu beschichtenden Formkörper kann durch übliche verpressende und nicht-verpressende Verfahren erfolgen. Diese Verfahren werden nachfolgend beschrieben. Es ist auch möglich, nur Teile der Formkörper herzustellen und die aus unterschiedlichen Verfahren erhaltenen Teile in einem späteren Schritt zusammenzufügen. Der hier verwendete Ausdruck Formkörper umfaßt selbstverständlich auch Teile davon.

Die Formkörper, die durch verpressende Verfahren hergestellt werden, werden in zwei Schritten hergestellt. Im ersten Schritt werden in an sich bekannter Weise Wasch- und Reinigungsmittelformkörper durch Verpressen teilchenförmiger Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen hergestellt, die zweiten Schritt mit der Beschichtung versehen werden.

Es folgt eine Beschreibung der zwei wesentlichen Verfahrensschritte.

Die Herstellung der erfindungsgemäß später zu beschichtenden Formkörper erfolgt zunächst durch das trockene Vermischen der Bestandteile, die ganz oder teilweise vorgranuliert sein können, und anschließendes Informbringen, insbesondere Verpressen zu Tabletten, wobei auf herkömmliche Verfahren zurückgegriffen werden kann. Zur Herstellung der Formkörper wird das Vorgemisch in einer sogenannten Matrize zwischen zwei Stempeln zu einem festen Komprimat verdichtet. Dieser

Vorgang, der im folgenden kurz als Tablettierung bezeichnet wird, gliedert sich in vier Abschnitte: Dosierung, Verdichtung (elastische Verformung), plastische Verformung und Ausstoßen.

Zunächst wird das Vorgemisch in die Matrize eingebracht, wobei die Füllmenge und damit das Gewicht und die Form des entstehenden Formkörpers durch die Stellung des unteren Stempels und die Form des Preßwerkzeugs bestimmt werden. Die gleichbleibende Dosierung auch bei hohen Formkörperfürsätzen wird vorzugsweise über eine volumetrische Dosierung des Vorgemisches erreicht. Im weiteren Verlauf der Tablettierung berührt der Oberstempel das Vorgemisch und senkt sich weiter in Richtung des Unterstempels ab. Bei dieser Verdichtung werden die Partikel des Vorgemisches näher aneinander gedrückt, wobei das Hohlraumvolumen innerhalb der Füllung zwischen den Stempeln kontinuierlich abnimmt. Ab einer bestimmten Position des Oberstempels (und damit ab einem bestimmten Druck auf das Vorgemisch) beginnt die plastische Verformung, bei der die Partikel zusammenfließen und es zur Ausbildung des Formkörpers kommt. Je nach den physikalischen Eigenschaften des Vorgemisches wird auch ein Teil der Vorgemischpartikel zerdrückt und es kommt bei noch höheren Drücken zu einer Sinterung des Vorgemisches. Bei steigender Preßgeschwindigkeit, also hohen Durchsatzmengen, wird die Phase der elastischen Verformung immer weiter verkürzt, so daß die entstehenden Formkörper mehr oder minder große Hohlräume aufweisen können. Im letzten Schritt der Tablettierung wird der fertige Formkörper durch den Unterstempel aus der Matrize herausgedrückt und durch nachfolgende Transporteinrichtungen wegbefördert. Zu diesem Zeitpunkt ist lediglich das Gewicht des Formkörpers endgültig festgelegt, da die Preßlinge aufgrund physikalischer Prozesse (Rückdehnung, kristallographische Effekte, Abkühlung etc.) ihre Form und Größe noch ändern können.

Die Tablettierung erfolgt in handelsüblichen Tablettenpressen, die prinzipiell mit Einfach- oder Zweifachstempeln ausgerüstet sein können. Im letzteren Fall wird nicht nur der Oberstempel zum Druckaufbau verwendet, auch der Unterstempel bewegt sich während des Preßvorgangs auf den Oberstempel zu, während der Oberstempel nach unten drückt. Für kleine Produktionsmengen werden vorzugsweise Exzentertablettenpressen verwendet, bei denen der oder die Stempel an einer Exzenter scheibe befestigt sind, die ihrerseits an einer Achse mit einer bestimmten Umlaufgeschwindigkeit montiert ist. Die Bewegung dieser Preßstempel ist mit der Arbeitsweise eines üblichen Viertaktmotors vergleichbar. Die Verpressung kann mit je einem Ober- und Unterstempel erfolgen, es können aber auch mehrere Stempel an einer Exzenter scheibe befestigt sein, wobei die Anzahl der Matrizenbohrungen entsprechend erweitert ist. Die Durchsätze von Exzenterpressen variieren je nach Typ von einigen hundert bis maximal 3000 Tabletten pro Stunde.

Für größere Durchsätze wählt man Rundlauftablettenpressen, bei denen auf einem sogenannten Matzentisch eine größere Anzahl von Matrizen kreisförmig angeordnet ist. Die Zahl der Matrizen variiert je nach Modell zwischen 6 und 55, wobei auch größere Matrizen im Handel erhältlich sind. Jeder Matrize auf dem Matzentisch ist ein Ober- und Unterstempel zugeordnet, wobei wiederum

der Preßdruck aktiv nur durch den Ober- bzw. Unterstempel, aber auch durch beide Stempel aufgebaut werden kann. Der Matzentisch und die Stempel bewegen sich um eine gemeinsame senkrecht stehende Achse, wobei die Stempel mit Hilfe schienenartiger Kurvenbahnen während des Umlaufs in die Positionen für Befüllung, Verdichtung, plastische Verformung und Ausstoß gebracht werden. An den Stellen, an denen eine besonders gravierende Anhebung bzw. Absenkung der Stempel erforderlich ist (Befüllen, Verdichten, Ausstoßen), werden diese Kurvenbahnen durch zusätzliche Niederdruckstücke, Niederzugschienen und Aushebebahnen unterstützt. Die Befüllung der Matrize erfolgt über eine starr angeordnete Zufuhreinrichtung, den sogenannten Füllschuh, der mit einem Vorratsbehälter für das Vorgemisch verbunden ist. Der Preßdruck auf das Vorgemisch ist über die Preßwege für Ober- und Unterstempel individuell einstellbar, wobei der Druckaufbau durch das Vorbeirollen der Stempelschaftköpfe an verstellbaren Druckrollen geschieht.

Rundlaufpressen können zur Erhöhung des Durchsatzes auch mit zwei Füllschuhen versehen werden, wobei zur Herstellung einer Tablette nur noch ein Halbkreis durchlaufen werden muß. Zur Herstellung zwei- und mehrschichtiger Formkörper werden mehrere Füllschuhe hintereinander angeordnet, ohne daß die leicht angepreßte erste Schicht vor der weiteren Befüllung ausgestoßen wird. Durch geeignete Prozeßführung sind auf diese Weise auch Mantel- und Punkttabletten herstellbar, die einen zwiebelschalenartigen Aufbau haben, wobei im Falle der Punkttabletten die Oberseite des Kerns bzw. der Kernschichten nicht überdeckt wird und somit sichtbar bleibt. Auch Rundlauftablettenpressen sind mit Einfach- oder Mehrfachwerkzeugen ausrüstbar, so daß beispielsweise ein äußerer Kreis mit 50 und ein innerer Kreis mit 35 Bohrungen gleichzeitig zum Verpressen benutzt werden. Die Durchsätze moderner Rundlauftablettenpressen betragen über eine Million Formkörper pro Stunde.

Bei der Tablettierung mit Rundläuferpressen hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die Tablettierung mit möglichst geringen Gewichtschwankungen der Tablette durchzuführen. Auf diese Weise lassen sich auch die Härteschwankungen der Tablette reduzieren. Geringe Gewichtschwankungen können auf folgende Weise erzielt werden:

- Verwendung von Kunststoffeinlagen mit geringen Dickeintoleranzen
- Geringe Umdrehungszahl des Rotors
- Große Füllschuhe
- Abstimmung des Füllschuhflügeldrehzahl auf die Drehzahl des Rotors
- Füllschuh mit konstanter Pulverhöhe
- Entkopplung von Füllschuh und Pulvervorlage

Zur Verminderung von Stempelanbackungen bieten sich sämtliche aus der Technik bekannte Antihaftbeschichtungen an. Besonders vorteilhaft sind Kunststoffbeschichtungen, Kunststoffeinlagen oder Kunststoffstempel. Auch drehende Stempel haben sich als vorteilhaft erwiesen, wobei nach

Möglichkeit Ober- und Unterstempel drehbar ausgeführt sein sollten. Bei drehenden Stempeln kann auf eine Kunststoffeinlage in der Regel verzichtet werden. Hier sollten die Stempeloberflächen elektropoliert sein.

Es zeigte sich weiterhin, daß lange Preßzeiten vorteilhaft sind. Diese können mit Druckschienen, mehreren Druckrollen oder geringen Rotordrehzahlen eingestellt werden. Da die Härteschwankungen der Tablette durch die Schwankungen der Preßkräfte verursacht werden, sollten Systeme angewendet werden, die die Preßkraft begrenzen. Hier können elastische Stempel, pneumatische Kompensatoren oder federnde Elemente im Kraftweg eingesetzt werden. Auch kann die Druckrolle federnd ausgeführt werden.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung geeignete Tablettiermaschinen sind beispielsweise erhältlich bei den Firmen Apparatebau Holzwarth GbR, Asperg, Wilhelm Fette GmbH, Schwarzenbek, Hofer GmbH, Weil, Horn & Noack Pharmatechnik GmbH, Worms, IMA Verpackungssysteme GmbH Viersen, KILIAN, Köln, KOMAGE, Kell am See, KORSCH Pressen AG, Berlin, sowie Romaco GmbH, Worms. Weitere Anbieter sind beispielsweise Dr. Herbert Pete, Wien (AU), Mapag Maschinenbau AG, Bern (CH), BWI Manesty, Liverpool (GB), I. Holland Ltd., Nottingham (GB), Courtoy N.V., Halle (BE/LU) sowie Mediopharm Kamnik (SI). Besonders geeignet ist beispielsweise die Hydraulische Doppeldruckpresse HPF 630 der Firma LAEIS, D. Tablettierwerkzeuge sind beispielsweise von den Firmen Adams Tablettierwerkzeuge, Dresden, Wilhelm Fett GmbH, Schwarzenbek, Klaus Hammer, Solingen, Herber & Söhne GmbH, Hamburg, Hofer GmbH, Weil, Horn & Noack, Pharmatechnik GmbH, Worms, Ritter Pharmatechnik GmbH, Hamburg, Romaco, GmbH, Worms und Notter Werkzeugbau, Tamm erhältlich. Weitere Anbieter sind z.B. die Senss AG, Reinach (CH) und die Medicopharm, Kamnik (SI).

Die Formkörper können dabei in vorbestimmter Raumform und vorbestimmter Größe gefertigt werden. Als Raumform kommen praktisch alle sinnvoll handhabbaren Ausgestaltungen in Betracht, beispielsweise also die Ausbildung als Tafel, die Stab- bzw. Barrenform, Würfel, Quader und entsprechende Raumelemente mit ebenen Seitenflächen sowie insbesondere zylinderförmige Ausgestaltungen mit kreisförmigem oder ovalem Querschnitt. Diese letzte Ausgestaltung erfaßt dabei die Darstellungsform von der Tablette bis zu kompakten Zylinderstücken mit einem Verhältnis von Höhe zu Durchmesser oberhalb 1.

Die portionierten Preßlinge können dabei jeweils als voneinander getrennte Einzelelemente ausgebildet sein, die der vorbestimmten Dosiermenge der Wasch- und/oder Reinigungsmittel entspricht. Ebenso ist es aber möglich, Preßlinge auszubilden, die eine Mehrzahl solcher Masseneinheiten in einem Preßling verbinden, wobei insbesondere durch vorgegebene Sollbruchstellen die leichte Abtrennbarkeit portionierter kleinerer Einheiten vorgesehen ist. Für den Einsatz von Textilwaschmitteln in Maschinen des in Europa üblichen Typs mit horizontal angeordneter Mechanik

kann die Ausbildung der portionierten Preßlinge als Tabletten, in Zylinder- oder Quaderform zweckmäßig sein, wobei ein Durchmesser/Höhe-Verhältnis im Bereich von etwa 0,5 : 2 bis 2 : 0,5 bevorzugt ist. Handelsübliche Hydraulikpressen, Exzenterpressen oder Rundläuferpressen sind geeignete Vorrichtungen insbesondere zur Herstellung derartiger Preßlinge.

Besonders bevorzugte Herstellungsvarianten für nicht-verpreßte Formkörperteile sind die Sinterung, das Gießen, die Aushärtung verformbarer Massen sowie die Herstellung von Partikeln, z.B. durch Granulation, Pelletierung, Extrusion, Agglomeration usw..

Die Sinterung stellt dabei die Bereitstellung eines gegebenenfalls vorgeformten Partikelhaufwerks dar, das unter Einwirkung äußerer Bedingungen (Temperatur, Strahlung, reaktive Gase, Flüssigkeiten usw.) in einen kompakten Formkörperteil überführt wird. Beispiele für Sinterprozesse sind die aus dem Stand der Technik bekannte Herstellung von Formkörpern durch Mikrowellen oder die Strahlenhärtung.

Ein weiterer bevorzugter Sinterprozeß zur Herstellung nicht-verpreßter Formkörperteile ist die reaktive Sinterung. Hierin werden die Ausgangskomponenten in Form gebracht und anschließend verfestigt, indem eine Komponente A und eine Komponente B miteinander zur Reaktion gebracht werden, wobei die Komponenten A und B mit den Ausgangskomponenten vermischt, darauf aufgebracht oder nach dem Informbringen zugesetzt werden.

Bei der Durchführung dieses Verfahrens reagieren die Komponenten A und B unter Verfestigung der einzelnen Inhaltsstoffe miteinander. Das gebildete Reaktionsprodukt aus den Komponenten A und B verbindet die einzelnen Ausgangskomponenten derart, dass ein fester, relativ bruchstabiler Formkörper erhalten wird.

Mit diesem Verfahren werden Formkörper mit einem guten Zerfall erhalten. Da die Bindung der einzelnen Inhaltsstoffe durch eine reaktive Sinterung erfolgt und nicht durch die „Klebrigkeit“ der Granula des Vorgemisches bedingt ist, ist es nicht notwendig, die Rezeptur an die Bindeeigenschaften der einzelnen Inhaltsstoffe anzupassen. Diese können beliebig in Abhängigkeit von ihrer Wirksamkeit angepaßt werden.

Um die Komponenten A und B miteinander zur Reaktion zu bringen, hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn die Ausgangskomponenten mit der Komponente A vermischt oder bevor sie in Form gebracht werden damit beschichtet werden. Beispiele für Verbindungen der Komponente A sind die Alkalihydroxide, insbesondere NaOH und KOH, Erdalkalihydroxide, insbesondere Ca(OH)₂, Alkalisilikate organische oder anorganische Säuren, wie Zitronensäure, oder saure Salze wie Hydrogensulfat, wasserfreie hydratisierbare Salze oder Hydratwasser-haltige Salze, wie Soda, Ace-

tate, Sulfate, Alkalimetallate, wobei die voran genannten Verbindungen, sofern möglich, auch in Form ihrer wässerigen Lösungen eingesetzt werden können.

Die Komponente B ist derart ausgewählt, dass sie mit der Komponente A ohne Ausübung von höheren Drücken oder wesentlicher Temperaturerhöhung unter Ausbildung eines Feststoffes unter Verfestigung der weiteren vorhandenen Ausgangskomponenten reagiert. Beispiele für Verbindungen der Komponente B sind CO_2 , NH_3 , Wasserdampf oder Sprühnebel, Hydratwasser-haltige Salze, welche gegebenenfalls mit den als Komponente A vorliegenden wasserfreien Salzen durch Hydratwanderung reagieren, Hydrate bildende wasserfreie Salze, die mit den Hydratwasser-haltigen Salzen der Komponente A unter Hydratwanderung reagieren, SO_2 , SO_3 , HCl , HBr , Siliciumhalogenide wie SiCl_4 oder Kiselsäureester $\text{S}(\text{OR})_x\text{R}'_{4-x}$.

 Die oben genannten Komponenten A und B sind untereinander austauschbar, sofern zwei Komponenten eingesetzt werden, die unter Sinterung miteinander reagieren.

In einer bevorzugten Ausführungsform dieses Herstellungsweges werden die Ausgangskomponenten mit Verbindungen der Komponente A vermischt oder beschichtet und anschließend mit den Verbindungen der Komponente B versetzt. Es hat sich als besonderes geeignet erwiesen, wenn die Verbindungen der Komponente B gasförmig sind. Die in Form gebrachten Ausgangskomponenten (im Folgenden als Vorformlinge bezeichnet) können dann entweder in einfacher Form beigast oder in eine Gasatmosphäre eingebracht werden. Eine besonders bevorzugte Kombination aus den Komponenten A und B sind konzentrierte Lösungen der Alkalihydroxide, insbesondere NaOH und KOH , und Erdalkalihydroxide, wie $\text{Ca}(\text{OH})_2$, oder Alkalisilikate als Komponente A und CO_2 als Komponente B.

 Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Ausgangskomponenten zunächst in Form gebracht, d.h. sie werden üblicherweise in eine Matrize, die die äußere Form des herzustellenden Formkörpers aufweist, gefüllt. Die Ausgangskomponenten liegen vorzugsweise in pulvriger bis granularer Form vor. Zunächst werden sie mit der Komponente A vermischt oder beschichtet. Nach dem Einfüllen in die Matrize beziehungsweise Tablettenform hat es sich als bevorzugt erwiesen, die Ausgangskomponenten in der Matrize leicht anzudrücken, z.B. mit der Hand oder mit einem Stempel bei einem Druck, der unterhalb der vorstehend genannten Werte, insbesondere unterhalb 100 N/cm^2 liegt. Es ist auch möglich das Vorgemisch durch Vibration zu verdichten (Klopfverdichtung).

Anschließend werden sie, sofern die Komponente A nicht bereits im Gemisch mit den Ausgangskomponenten vorliegt, damit beschichtet und mit der Komponente B versetzt. Nach Ablauf der Reaktion wird ein bruchstabiler Formkörper ohne Einwirkung von Druck oder Temperatur erhalten.

Ist eine der Komponenten A oder B ein Gas, so kann ein Vorformling z.B. mit diesem versetzt werden, so daß das Gas diesen durchströmt. Diese Verfahrensführung ermöglicht ein gleichmäßiges Erhärten des Formkörpers innerhalb kurzer Zeit.

In einer weiteren Verfahrensvariante wird ein Vorformling in eine Atmosphäre des reaktiven Gases eingebracht. Diese Variante ist einfach durchzuführen. Es ist möglich, Formkörper herzustellen, die einen Härtgradienten aufweisen, d.h. Formkörper, die nur eine gehärtete Oberfläche aufweisen bis hin zu Formkörper die vollständig ausgehärtet sind.

Ein Vorformling bzw. das Vorgemisch kann auch unter Überdruck mit dem reaktiven Gas umgesetzt werden. Diese Verfahrensvariante hat den Vorteil, dass die Oberfläche schnell unter Bildung einer harten Schale aushärtet, wobei der Härtungsprozeß hier bereits gestoppt werden oder wie voranstehend beschrieben über steigende Härtungsstufen können auch vollständig ausgehärtete Formkörper hergestellt werden.

Die voranstehenden Verfahrensvarianten können auch kombiniert werden, indem man zunächst reaktives Gas durch den Vorformling strömen lässt, um Luft zu verdrängen. Anschließend setzt man den Vorformling einer Gasatmosphäre bei Normaldruck aus. Durch die Reaktion zwischen dem Gas und der zweiten Komponente wird automatisch Gas in den Formling hineingesaugt.

In einer möglichen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird nicht das Ausgangsgemisch sondern ein bereits in Form gebrachtes Vorformling mit der Komponente A beschichtet und anschließend mit der Komponente B zur Reaktion gebracht. Es härtet die sich an der Oberfläche des Vorformlings befindenden Schicht aus, während im Kern die lockere bzw. leicht verdichtete Struktur erhalten bleibt. Derartige Formkörper zeichnen sich durch ein besonders gutes Zerfallsverhalten aus.

Nicht-verpreßte Formkörper können auch durch Gießen hergestellt werden. Dies ist entweder durch Wahl der Ausgangsstoffe zu beeinflussen, oder durch Suspendieren der gewünschten Inhaltsstoffe in einer schmelzbaren Matrix zu erreichen.

Auch die Verfestigung von Lösungen, welche Umgebungstemperatur besitzen, ist ein Weg, nicht-verpreßte Teile herzustellen. Wässrige Lösungen können nach den im Stand der Technik bekannten Verfahren durch Zusatz von Verdickern bis hin zu schnittfesten Formkörperelementen verdickt werden. Beispiele für solche Verdickungsmittel, die feste Gallerten bilden, sind Alginat, Pektine, Gelatine usw.

Geignet zur Herstellung gallertartiger, formstabiler nicht-verpreßter Formkörper aus wässrigen oder nichtwässrigen Lösungen sind bevorzugt polymere Verdickungsmittel. Diese auch Quell(ungs)mittel

genannten, organischen hochmolekularen Stoffe, die Flüssigkeiten aufsaugen, dabei aufquellen und schließlich in zähflüssige echte oder kolloide Lösungen übergehen, stammen aus den Gruppen der natürlichen Polymere, der abgewandelten natürlichen Polymere und der vollsynthetischen Polymere.

Aus der Natur stammende Polymere, die als Verdickungsmittel Verwendung finden, sind beispielsweise Agar-Agar, Carrageen, Tragant, Gummi arabicum, Alginate, Pektine, Polyosen, Guar-Mehl, Johannisbrotbaumkernmehl, Stärke, Dextrine, Gelatine und Casein. Abgewandelte Naturstoffe stammen vor allem aus der Gruppe der modifizierten Stärken und Cellulosen, beispielhaft seien hier Carboxymethylcellulose und andere Celluloseether, Hydroxyethyl- und -propylcellulose sowie Kernmehlether genannt.

Eine große Gruppe von Verdickungsmitteln, die breite Verwendung in den unterschiedlichsten Anwendungsbereichen finden, sind die vollsynthetischen Polymere wie Polyacryl- und Polymethacryl-Verbindungen, Vinylpolymere, Polycarbonsäuren, Polyether, Polyimine, Polyamide und Polyurethane.

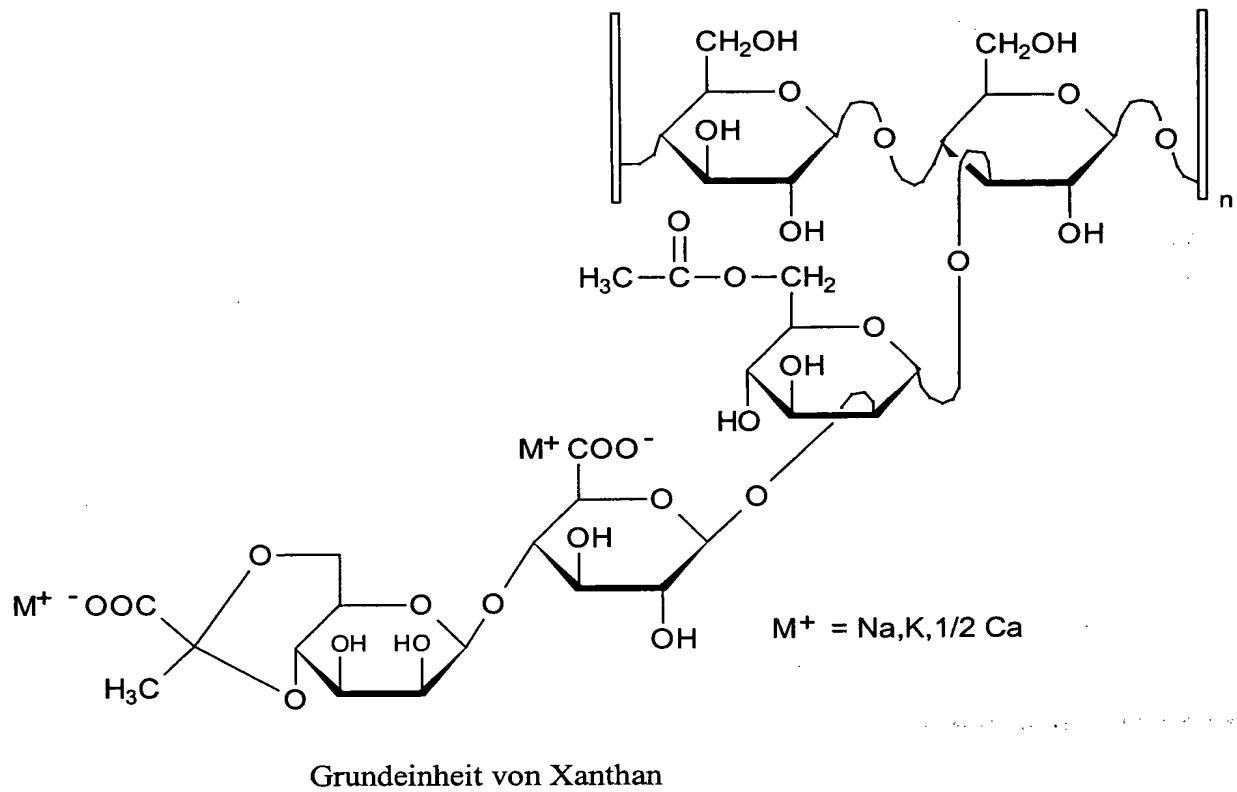
Verdickungsmittel aus den genannten Substanzklassen sind kommerziell breit erhältlich und werden beispielsweise unter den Handelsnamen Acusol®-820 (Methacrylsäure(stearylalkohol-20-EO)ester-Acrysäure-Copolymer, 30%ig in Wasser, Rohm & Haas), Dapral®-GT-282-S (Alkylpolyglykolether, Akzo), Deuterol®-Polymer-11 (Dicarbonsäure-Copolymer, Schöner GmbH), Deuteron®-XG (anionisches Heteropolysaccharid auf Basis von β -D-Glucose, D-Manose, D-Glucuronsäure, Schöner GmbH), Deuteron®-XN (nichtionogenes Polysaccharid, Schöner GmbH), Dicrylan®-Verdicker-O (Ethylenoxid-Addukt, 50%ig in Wasser/Isopropanol, Pfersse Chemie), EMA®-81 und EMA®-91 (Ethylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymer, Monsanto), Verdicker-QR-1001 (Polyurethan Emulsion, 19-21%ig in Wasser/Diglykolether, Rohm & Haas), Mirox®-AM (anionische Acrylsäure-Acrysäureester-Copolymer-Dispersion, 25%ig in Wasser, Stockhausen), SER-AD-FX-1100 (hydrophobes Urethanpolymer, Servo Delden), Shelflo®-S (hochmolekulares Polysaccharid, mit Formaldehyd stabilisiert, Shell) sowie Shelflo®-XA (Xanthan-Biopolymer, mit Formaldehyd stabilisiert, Shell) erhältlich.

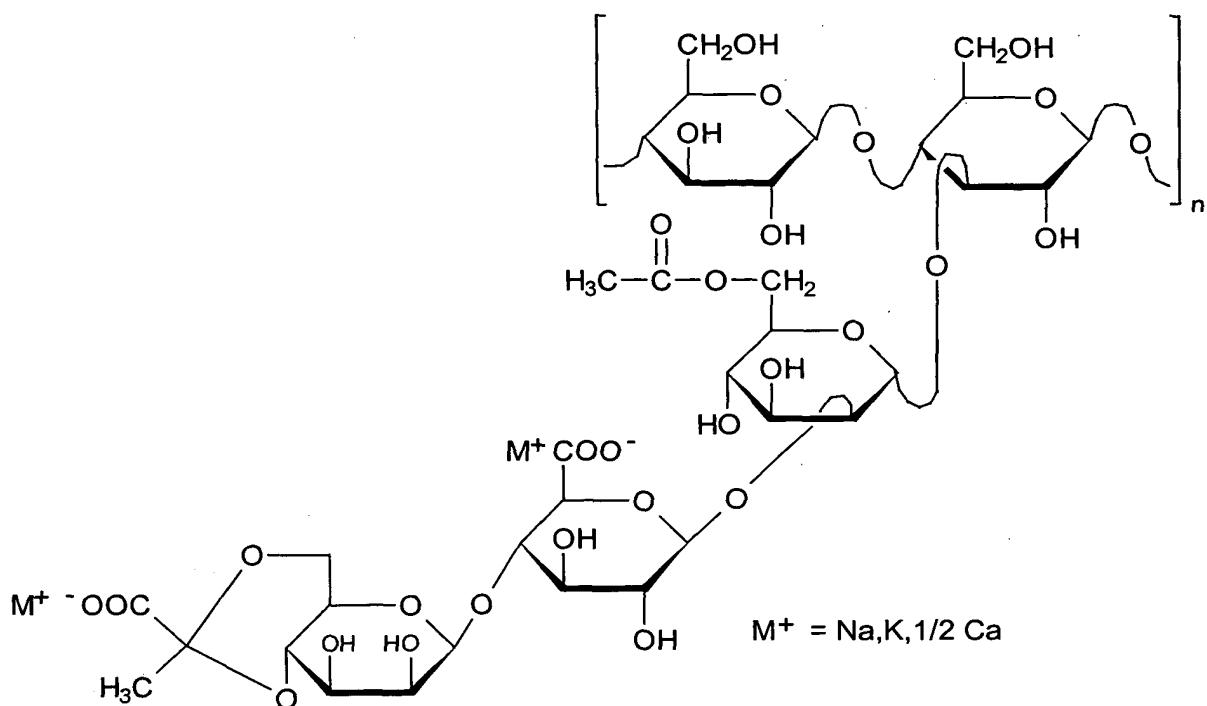
Bevorzugte nicht-verpreßte Teile enthalten als Verdickungsmittel 0,2 bis 4 Gew.-%, vorzugsweise 0,3 bis 3 Gew.-% und insbesondere 0,4 bis 1,5 Gew.-%, eines Polysaccharids.

Ein bevorzugt einzusetzendes polymeres Verdickungsmittel ist Xanthan, ein mikrobielles anionisches Heteropolysaccharid, das von *Xanthomonas campestris* und einigen anderen Species unter aeroben Bedingungen produziert wird und eine Molmasse von 2 bis 15 Millionen Dalton aufweist. Xanthan wird aus einer Kette mit β -1,4-gebundener Glucose (Cellulose) mit Seitenketten gebildet.

Die Struktur der Untergruppen besteht aus Glucose, Mannose, Glucuronsäure, Acetat und Pyruvat, wobei die Anzahl der Pyruvat-Einheiten die Viskosität des Xanthan bestimmt.

Xanthan lässt sich durch folgende Formel beschreiben:



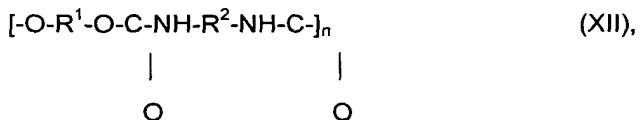


Grundeinheit von Xanthan

Wird Xanthan als Verdickungsmittel eingesetzt, so können die nicht-verpreßten Formkörper Xanthan in einer Menge von 0,2 bis 4 Gew.-%, vorzugsweise 0,3 bis 3 Gew.-% und insbesondere 0,4 bis 1,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf den gesamten Formkörper, enthalten.

Weitere geeignete Verdickungsmittel sind Polyurethane oder modifizierte Polyacrylate, die üblicherweise, bezogen auf den gesamten nicht-verpreßten Anteil, in Mengen von 0,2 bis 5 Gew.-% eingesetzt werden.

Polyurethane (PUR) werden durch Polyaddition aus zwei- und höherwertigen Alkoholen und Isocyanaten hergestellt und lassen sich durch die allgemeine Formel XII beschreiben



in der R^1 für einen niedermolekularen oder polymeren Diol-Rest, R^2 für eine aliphatische oder aromatische Gruppe und n für eine natürliche Zahl steht. R^1 ist dabei vorzugsweise eine lineare oder verzweigte C_{2-12} -Alk(en)ylgruppe, kann aber auch ein Rest eines höherwertigen Alkohols sein, wodurch quervernetzte Polyurethane gebildet werden, die sich von der oben angegebenen Formel III dadurch unterscheiden, daß an den Rest R^1 weitere $-O-CO-NH$ -Gruppen gebunden sind.

Techn. wichtige PUR werden aus Polyester- und/oder Polyetherdiolen und beispielsweise z.B. aus 2,4- bzw. 2,6-Toluoldiisocyanat (TDI, $R^2 = C_6H_3-CH_3$), 4,4'-Methylendi(phenylisocyanat) (MDI, $R^2 = C_6H_4-CH_2-C_6H_4$) od. Hexamethylendiisocyanat [HMDI, $R^2 = (CH_2)_6$] hergestellt.

Handelsübliche Verdickungsmittel auf Polyurethan-Basis sind beispielsweise unter den Namen Acrysol®PM 12 V (Gemisch aus 3-5% modifizierter Stärke und 14-16% PUR-Harz in Wasser, Rohm&Haas), Borchigel® L75-N (nichtionogene PUR-Dispersion, 50%ig in Wasser, Borchers), Coatex® BR-100-P (PUR-Dispersion, 50%ig in Wasser /Butylglycol, Dimed), Nopco® DSX-1514 (PUR-Dispersion, 40%ig in Wasser/Butyltriglycerin, Henkel-Nopco), Verdicker QR 1001 (20%ige PUR-Emulsion in Wasser/Diglycolether, Rohm&Haas) und Rilanit® VPW-3116 (PUR-Dispersion, 43%ig in Wasser, Henkel) erhältlich.

Bevorzugte nicht-verpreßte Teile (a) enthalten 0,2 bis 4 Gew.-%, vorzugsweise 0,3 bis 3 Gew.-% und insbesondere 0,5 bis 1,5 Gew.-% eines Polyurethans.

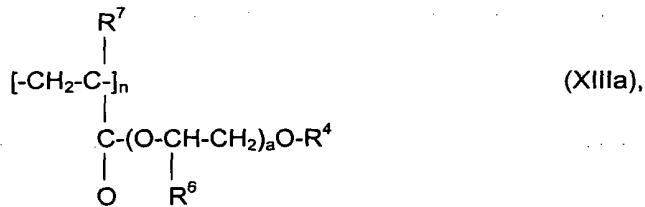
Modifizierte Polyacrylate, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden können, leiten sich beispielsweise von der Acrylsäure bzw. der Methacrylsäure ab und lassen sich durch die allgemeine Formel XIII beschreiben



in der R^3 für H oder einen verzweigten oder unverzweigten C_{1-4} -Alk(en)ylrest, X für $N-R^5$ oder O, R^4 für einen gegebenenfalls alkoxylierten verzweigten oder unverzweigten, evtl. substituierten C_{8-22} -Alk(en)ylrest, R^5 für H oder R^4 und n für eine natürliche Zahl steht. Allgemein sind solche modifizierten Polyacrylate Ester oder Amide von Acrylsäure bzw. einer α -substituierten Acrylsäure. Unter diesen Polymeren bevorzugt sind solche, bei denen R^3 für H oder eine Methylgruppe steht. Bei den Polyacrylamiden ($X = N-R^5$) sind sowohl einfache ($R^5 = H$) als auch zweifache ($R^5 = R^4$) N-substituierte Amidstrukturen möglich, wobei die beiden Kohlenwasserstoffreste, die an das N-Atom gebunden sind, unabhängig voneinander aus gegebenenfalls alkoxylierten verzweigten oder unverzweigten C_{8-22} -Alk(en)ylresten ausgewählt werden können. Unter den Polyacrylestern ($X = O$) sind solche bevorzugt, in denen der Alkohol aus natürlichen oder synthetischen Fetten bzw. Ölen gewonnen wurde und zusätzlich alkoxyliert, vorzugsweise ethoxiert ist. Bevorzugte Alkoxylierungsgrade liegen zwischen 2 und 30, wobei Alkoxylierungsgrade zwischen 10 und 15 besonders bevorzugt sind.

Da es sich bei den einsetzbaren Polymeren um technische Verbindungen handelt, stellt die Bezeichnung der an X gebundenen Reste einen statistischen Mittelwert dar, der im Einzelfall hinsichtlich Kettenlänge bzw. Alkoxylierungsgrad variieren kann. Die Formel II gibt dabei lediglich Formeln für idealisierte Homopolymere an. Einsetzbar sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung aber auch Copolymeren, in denen der Anteil von Monomereinheiten, die der Formel II genügen, mindestens 30 Gew.-% beträgt. So sind beispielsweise auch Copolymeren aus modifizierten Polyacrylaten und Acrylsäure bzw. deren Salzen einsetzbar, die noch acide H-Atome oder basische $-COO^-$ -Gruppen besitzen.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt einzusetzende modifizierte Polyacrylate sind Polyacrylat-Polymethacrylat-Copolymerisate, die der Formel XIIIa genügen



in der R^4 für einen vorzugsweise unverzweigten, gesättigten oder ungesättigten C_{8-22} -Alk(en)ylrest, R^6 und R^7 unabhängig voneinander für H oder CH_3 stehen, der Polymerisationsgrad n eine natürliche Zahl und der Alkoxylierungsgrad a eine natürliche Zahl zwischen 2 und 30, vorzugsweise zwischen 10 und 20 ist. R^4 ist dabei vorzugsweise ein Fettalkoholrest, der aus natürlichen oder synthetischen Quellen gewonnen wurde, wobei der Fettalkohol wiederum bevorzugt ethoxyliert ($R^6=H$) ist.

Produkte der Formel XIIIa sind kommerziell beispielsweise unter dem Namen Acusol® 820 (Rohm&Haas) in Form 30 Gew.-%iger Dispersionen in Wasser erhältlich. Bei dem genannten Handelsprodukt steht R^4 für einen Stearylrest, R^6 ist ein Wasserstoffatom, R^7 ist H oder CH_3 und der Ethoxylierungsgrad a ist 20.

Modifiziertes Polyacrylat der Formel IV kann in einer Menge von 0,2 bis 4 Gew.-%, vorzugsweise 0,3 bis 3 Gew.-% und insbesondere 0,5 bis 1,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf den gesamten Formkörper, enthalten sein.

Ein nicht-verpreßter Formkörper kann auch durch Aushärtung umformbarer Massen hergestellt werden, die durch Formgebungsverfahren vorher in die gewünschte Form gebracht wurden.

Die Aushärtung der verformbaren Masse(n) kann durch unterschiedliche Mechanismen erfolgen, wobei die zeitlich verzögerte Wasserbindung, die Kühlung unter den Schmelzpunkt, die Verdamp-

fung von Lösungsmitteln, die Kristallisation, durch chemische Reaktion(en), insbesondere Polymerisation sowie die Änderung der rheologischen Eigenschaften z.B. durch veränderte Scherung der Masse(n) als wichtigste Härtungsmechanismen neben der bereits genannten Strahlenhärtung durch UV-, Alpha- Beta- oder Gammastrahlen bzw. Mikrowellen zu nennen sind.

In dieser bevorzugten Ausführungsform wird eine verformbare, vorzugsweise plastische, Masse hergestellt, die ohne große Drücke formgebend verarbeitet werden kann. Nach der formgebenden Verarbeitung erfolgt dann die Härtung durch geeignete Initiierung oder Abwarten eines bestimmten Zeitraums. Werden Massen verarbeitet, die ohne weitere Initiierung selbsthärtende Eigenschaften aufweisen, so ist dies bei der Verarbeitung zu berücksichtigen, um Aushärtungen während der formgebenden Verarbeitung und damit Blockaden und Störungen der Verfahrensabläufe zu vermeiden.

In einer möglichen Ausführungsform erfolgt die Herstellung durch zeitlich verzögerte Wasserbindung.

Die zeitlich verzögerte Wasserbindung in den Massen kann dabei ihrerseits auf unterschiedliche Weise realisiert werden. Es bieten sich hier beispielsweise Massen an, die hydratisierbare, wasserfreie Rohstoffe oder Rohstoffe in niedrigen Hydratationsstufen, die in stabile höhere Hydrate übergehen können, sowie Wasser enthalten. Die Bildung der Hydrate, die nicht sponaten erfolgt, führt dann zur Bindung von freiem Wasser, was seinerseits zu einer Aushärtung der Massen führt. Eine formgebende Verarbeitung mit niedrigen Drücken ist danach nicht mehr möglich, und es liegen handhabungsstabile Formkörper vor, die gegebenenfalls weiterbehandelt und/oder verpackt werden können.

Die zeitlich versetzte Wasserbindung kann beispielsweise auch dadurch erfolgen, dass man hydratwasserhaltige Salze, die sich bei Temperaturerhöhung in ihrem eigenen Kristallwasser lösen, in die Massen einarbeitet. Sinkt die Temperatur später, so wird das Kristallwasser wieder gebunden, was zu einem Verlust der formgebenden Verarbeitbarkeit mit einfachen Mitteln und zu einer Erstarrung der Massen führt.

Auch die Quellung natürlicher oder synthetischer Polymere als zeitlich verzögerte Wasserbindungsmechanismus ist im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens nutzbar. Hier können Mischungen aus ungequollenem Polymer und geeignetem Quellmittel, z.B. Wasser, Diole, Glycerin usw., in die Massen eingearbeitet werden, wobei eine Quellung und Aushärtung nach der Formgebung erfolgt.

Der wichtigste Mechanismus der Aushärtung durch zeitlich verzögerte Wasserbindung ist der Einsatz einer Kombination aus Wasser und wasserfreien bzw. -armen Rohstoffen, die langsam hy-

dratisieren. Hierzu bieten sich insbesondere Substanzen an, die im Wasch- oder Reinigungsprozeß zur Reinigungsleistung beitragen. Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens bevorzugte Inhaltsstoffe der verformbaren Massen sind dabei beispielsweise Phosphate, Carbonate, Silikate und Zeolithe.

Besonders bevorzugt ist es, wenn die entstehenden Hydratformen niedrige Schmelzpunkte aufweisen, da auf diese Weise eine Kombination der Aushärtungsmechanismen durch innere Trocknung und Abkühlung erreicht wird. Bevorzugte Verfahren sind dadurch gekennzeichnet, daß die verformbare(n) Masse(n) 10 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 20 bis 85 Gew.-% und insbesondere 25 bis 80 Gew.-% wasserfreier Stoffe enthalten, welche durch Hydratisierung in eine Hydratform mit einem Schmelzpunkt unterhalb von 120°C, vorzugsweise unterhalb von 100°C und insbesondere unterhalb von 80°C übergehen.

Die verformbaren Eigenschaften der Massen können dabei durch Zusatz von Plastifizierhilfsmitteln wie Polyethylenglycolen, Polypropylenglycolen, Wachsen, Paraffinen, nichtionischen Tensiden usw. beeinflußt werden.

Ein weiterer Mechanismus zur Aushärtung der im erfindungsgemäßen Verfahren verarbeiteten Massen liegt in der Abkühlung bei der Verarbeitung der Massen oberhalb ihres Erweichungspunktes.

Unter Temperatureinwirkung erweichbare Massen lassen sich einfach konfektionieren, indem die gewünschten weiteren Inhaltsstoffe mit einem schmelz- oder erweichbaren Stoff vermischt und die Mischung auf Temperaturen im Erweichungsbereich dieses Stoffes erwärmt und bei diesen Temperaturen formgebend verarbeitet wird. Besonders bevorzugt werden hierbei als schmelz- oder erweichbare Substanzen Wachse, Paraffine, Polyalkylenglycole usw. eingesetzt. Diese werden nachfolgend beschrieben.

Die schmelz- oder erweichbaren Substanzen sollten einen Schmelzbereich (Erstarrungsbereich) in einem solchen Temperaturbereich aufweisen, bei dem die übrigen Inhaltsstoffe der zu verarbeitenden Massen keiner zu hohen thermischen Belastung ausgesetzt werden. Andererseits muß der Schmelzbereich jedoch ausreichend hoch sein, um bei zumindest leicht erhöhter Temperatur noch einen handhabbaren Formkörper bereitzustellen. In erfindungsgemäß bevorzuten Massen weisen die schmelz- oder erweichbaren Substanzen einen Schmelzpunkt über 30°C auf.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, wenn die schmelz- oder erweichbaren Substanzen keinen scharf definierten Schmelzpunkt zeigen, wie er üblicherweise bei reinen, kristallinen Substanzen auftritt, sondern einen unter Umständen mehrere Grad Celsius umfassenden Schmelzbereich aufweisen. Die schmelz- oder erweichbaren Substanzen weisen vorzugsweise einen Schmelzbereich auf, der

zwischen etwa 45°C und etwa 75°C liegt. Das heißt im vorliegenden Fall, daß der Schmelzbereich innerhalb des angegebenen Temperaturintervalls auftritt und bezeichnet nicht die Breite des Schmelzbereichs. Vorzugsweise beträgt die Breite des Schmelzbereichs wenigstens 1°C, vorzugsweise etwa 2 bis etwa 3°C.

Die oben genannten Eigenschaften werden in der Regel von sogenannten Wachsen erfüllt. Unter "Wachsen" wird eine Reihe natürlicher oder künstlich gewonnener Stoffe verstanden, die in der Regel über 40°C ohne Zersetzung schmelzen und schon wenig oberhalb des Schmelzpunktes verhältnismäßig niedrigviskos und nicht fadenziehend sind. Sie weisen eine stark temperaturabhängige Konsistenz und Löslichkeit auf.

Nach ihrer Herkunft teilt man die Wachse in drei Gruppen ein, die natürlichen Wachse, chemisch modifizierte Wachse und die synthetischen Wachse.

Zu den natürlichen Wachsen zählen beispielsweise pflanzliche Wachse wie Candelillawachs, Carnaubawachs, Japanwachs, Espartograswachs, Korkwachs, Guarumawachs, Reiskeimölwachs, Zuckerrohrwachs, Ouricurywachs, oder Montanwachs, tierische Wachse wie Bienenwachs, Schellackwachs, Walrat, Lanolin (Wollwachs), oder Bürzelfett, Mineralwachse wie Ceresin oder Ozokerit (Erdwachs), oder petrochemische Wachse wie Petrolatum, Paraffinwachse oder Mikrowachse.

Zu den chemisch modifizierten Wachsen zählen beispielsweise Hartwachse wie Montanesterwachse, Sassolwachse oder hydrierte Jojobawachse.

Unter synthetischen Wachsen werden in der Regel Polyalkylenwachse oder Polyalkylenglycolwachse verstanden. Als schmelz- oder erweichbaren Substanzen für die durch Abkühlung aushärtenden Massen einsetzbar sind auch Verbindungen aus anderen Stoffklassen, die die genannten Erfordernisse hinsichtlich des Erweichungspunkts erfüllen. Als geeignete synthetische Verbindungen haben sich beispielsweise höhere Ester der Phthalsäure, insbesondere Dicyclohexylphthalat, das kommerziell unter dem Namen Unimoll® 66 (Bayer AG) erhältlich ist, erwiesen. Geeignet sind auch synthetisch hergestellte Wachse aus niederen Carbonsäuren und Fettalkoholen, beispielsweise Dimyristyl Tartrat, das unter dem Namen Cosmacol® ETL (Condea) erhältlich ist. Umgekehrt sind auch synthetische oder teilsynthetische Ester aus niederen Alkoholen mit Fettsäuren aus nativen Quellen einsetzbar. In diese Stoffklasse fällt beispielsweise das Tegin® 90 (Goldschmidt), ein Glycerinmonostearat-palmitat. Auch Schellack, beispielsweise Schellack-KPS-Dreiring-SP (Kalkhoff GmbH) ist erfindungsgemäß als schmelz- oder erweichbaren Substanzen einsetzbar.

Ebenfalls zu den Wachsen im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden beispielsweise die sogenannten Wachsalkohole gerechnet. Wachsalkohole sind höhermolekulare, wasserunlösliche

Fettalkohole mit in der Regel etwa 22 bis 40 Kohlenstoffatomen. Die Wachsalkohole kommen beispielsweise in Form von Wachsestern höhermolekularer Fettsäuren (Wachssäuren) als Hauptbestandteil vieler natürlicher Wachse vor. Beispiele für Wachsalkohole sind Lignocerylalkohol (1-Tetracosanol), Cetylalkohol, Myristylalkohol oder Melissylalkohol. Die Umhüllung der umhüllten Feststoffpartikel kann gegebenenfalls auch Wollwachsalkohole enthalten, worunter man Triterpenoid- und Steroidalkohole, beispielsweise Lanolin, versteht, das beispielsweise unter der Handelsbezeichnung Argowax® (Pamentier & Co) erhältlich ist. Ebenfalls zumindest anteilig als Bestandteil der schmelz- oder erweichbaren Substanzen einsetzbar sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Fettsäureglycerinester oder Fettsäurealkanolamide aber gegebenenfalls auch wasserunlösliche oder nur wenig wasserlösliche Polyalkylenglycolverbindungen.

Besonders bevorzugte schmelz- oder erweichbaren Substanzen in den zu verarbeitenden Massen sind solche aus der Gruppe der Polyethylenglycole (PEG) und/oder Polypropylenglycole (PPG) enthält, wobei Polyethylenglycole mit Molmassen zwischen 1500 und 36.000 bevorzugt, solche mit Molmassen von 2000 bis 6000 besonders bevorzugt und solche mit Molmassen von 3000 bis 5000 insbesondere bevorzugt sind. Auch entsprechende Verfahren, die dadurch gekennzeichnet sind, daß die die plastisch verformbare(n) Masse(n) mindestens einen Stoff aus der Gruppe der Polyethylenglycole (PEG) und/oder Polypropylenglycole (PPG) enthält/enthalten, sind bevorzugt. Hierbei sind zu verarbeitende Massen besonders bevorzugt, die als einzige schmelz- oder erweichbaren Substanzen Propylenglycole (PPG) und/oder Polyethylenglycole (PEG) enthalten. Diese Stoffe wurden weiter oben ausführlich beschrieben.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthalten die zu verarbeitenden Massen im überwiegenden Anteil Paraffinwachs. Das heißt, daß wenigstens 50 Gew.-% der insgesamt enthaltenen schmelz- oder erweichbaren Substanzen, vorzugsweise mehr, aus Paraffinwachs bestehen. Besonders geeignet sind Paraffinwachsgehalte (bezogen auf die Gesamtmenge schmelz- oder erweichbarer Substanzen) von etwa 60 Gew.-%, etwa 70 Gew.-% oder etwa 80 Gew.-%, wobei noch höhere Anteile von beispielsweise mehr als 90 Gew.-% besonders bevorzugt sind. In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung besteht die Gesamtmenge der eingesetzten schmelz- oder erweichbaren Substanzen mindestens einer Masse ausschließlich aus Paraffinwachs.

Paraffinwachse weisen gegenüber den anderen genannten, natürlichen Wachsen im Rahmen der vorliegenden Erfindung den Vorteil auf, daß in einer alkalischen Reinigungsmittelumgebung keine Hydrolyse der Wachse stattfindet (wie sie beispielsweise bei den Wachsestern zu erwarten ist), da Paraffinwachs keine hydrolyzabaren Gruppen enthält.

Paraffinwachse bestehen hauptsächlich aus Alkanen, sowie niedrigen Anteilen an Iso- und Cycloalkanen. Das einzusetzende Paraffin weist bevorzugt im wesentlichen keine Bestandteile mit einem Schmelzpunkt von mehr als 70°C, besonders bevorzugt von mehr als 60°C auf. Anteile

hochschmelzender Alkane im Paraffin können bei Unterschreitung dieser Schmelztemperatur in der Reinigungsmittelflotte nicht erwünschte Wachsrückstände auf den zu reinigenden Oberflächen oder dem zu reinigenden Gut hinterlassen. Solche Wachsrückstände führen in der Regel zu einem unschönen Aussehen der gereinigten Oberfläche und sollten daher vermieden werden.

Bevorzugt zu verarbeitende Massen enthalten als schmelz- oder erweichbaren Substanzen mindestens ein Paraffinwachs mit einem Schmelzbereich von 50°C bis 60°C, wobei bevorzugte Verfahren dadurch gekennzeichnet sind, daß die verformbare(n) Masse(n) ein Paraffinwachs mit einem Schmelzbereich von 50°C bis 55°C enthält/enthalten.

Vorzugsweise ist der Gehalt des eingesetzten Paraffinwachs an bei Umgebungstemperatur (in der Regel etwa 10 bis etwa 30°C) festen Alkanen, Isoalkanen und Cycloalkanen möglichst hoch. Je mehr feste Wachsbestandteile in einem Wachs bei Raumtemperatur vorhanden sind, desto brauchbarer ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung. Mit zunehmenden Anteil an festen Wachsbestandteilen steigt die Belastbarkeit der Verfahrensendprodukte gegenüber Stößen oder Reibung an anderen Oberflächen an, was zu einem länger anhaltenden Schutz führt. Hohe Anteile an Ölen oder flüssigen Wachsbestandteilen können zu einer Schwächung der Formkörper oder Formkörperbereiche führen, wodurch Poren geöffnet werden und die Aktivstoffe den Eingangs genannten Umgebungseinflüssen ausgesetzt werden.

Die schmelz- oder erweichbaren Substanzen können neben Paraffin als Hauptbestandteil noch eine oder mehrere der oben genannten Wachse oder wachsartigen Substanzen enthalten. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sollte das die schmelz- oder erweichbaren Substanzen bildende Gemisch so beschaffen sein, daß die Masse und der daraus gebildete Formkörper bzw. Formkörperbestandteil wenigstens weitgehend wasserunlöslich sind. Die Löslichkeit in Wasser sollte bei einer Temperatur von etwa 30°C etwa 10 mg/l nicht übersteigen und vorzugsweise unterhalb 5 mg/l liegen.

In solchen Fällen sollten die schmelz- oder erweichbaren Substanzen jedoch eine möglichst geringe Wasserlöslichkeit, auch in Wasser mit erhöhter Temperatur, aufweisen, um eine temperaturunabhängige Freisetzung der Aktivsubstanzen möglichst weitgehend zu vermeiden.

Das vorstehend beschriebene Prinzip dient der verzögerten Freisetzung von Inhaltsstoffen zu einem bestimmten Zeitpunkt in einem Wasch- und/oder Reinigungsgang.

Als schmelz- oder erweichbare Substanzen werden vorzugsweise solche eingesetzt, die ein oder mehrere Stoffe mit einem Schmelzbereich von 40°C bis 75 °C in Mengen von 6 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 7,5 bis 25 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der Masse, enthalten.

Ein weiterer Mechanismus, nach dem die Aushärtung der Massen erfolgen kann, ist die Verdampfung von Lösungsmitteln. Hierzu können Lösungen oder Dispersionen der gewünschten Inhaltsstoffe in einem oder mehreren geeigneten, leichtflüchtigen Lösungsmittel hergestellt werden, die nach dem formgebenden Verarbeitungsschritt diese(s) Lösungsmittel abgeben und dabei aushärteten. Als Lösungsmittel bieten sich beispielsweise niedere Alkanole, Aldehyde, Ether, Ester usw. an, deren Auswahl je nach weiterer Zusammensetzung der zu verarbeitenden Massen vorgenommen wird. Besonders geeignete Lösungsmittel für solche Verfahren, bei denen die Aushärtung der verformbaren Masse(n) durch Verdampfung von Lösungsmitteln erfolgt, sind Ethanol, Propanol, Isopropanol, 1-Butanol, 2-Butanol, 2-Methoxy-1-Propanol, 2-Methyl-2-Propanol, 1-Pentanol, 2-Pentanol, 3-Pentanol, 2,2-Dimethyl-1-Propanol, 3-Methyl-1-butanol; 3-Methyl-2-butanol, 2-Methyl-2-butanol, 2-Methyl-1-Butanol, 1-Hexanol sowie die Essigsäureester der vorstehend genannten Alkohole, insbesondere Essigsäureethylester.

Die Verdampfung der genannten Lösungsmittel kann durch sich der Formgebung und Ablängung anschließende Erwärmung, oder durch Luftbewegung beschleunigt werden. Auch Kombinationen der genannten Maßnahmen sind hierzu geeignet, beispielsweise das Anblasen der abgelängten Formkörper mit Warm- oder Heißluft.

Ein weiterer Mechanismus, der der Erhärtung der zu Formkörpern formgebend verarbeiteten Massen zugrunde liegen kann, ist die Kristallisation. Verfahren, bei denen die Aushärtung der verformbaren Masse(n) durch Kristallisation erfolgt, sind ebenfalls bevorzugt.

Die Kristallisation als der Aushärtung zugrundeliegender Mechanismus kann genutzt werden, indem beispielsweise Schmelzen kristalliner Substanzen als Grundlage einer oder mehrerer formgebend verarbeitbarer Massen dienen. Nach der Verarbeitung gehen solche Systeme in einen höheren Ordnungszustand über, der wiederum zur Aushärtung des gesamten gebildeten Formkörpers führt. Die Kristallisation kann aber auch durch Auskristallisieren aus übersättigter Lösung erfolgen. Übersättigung ist dabei im Rahmen der vorliegenden Erfindung die Bezeichnung für einen metastabilen Zustand, in dem in einem abgeschlossenen System mehr von einem Stoff vorhanden ist, als zur Sättigung erforderlich ist. Eine beispielsweise durch Unterkühlung erhaltene übersättigte Lösung enthält demnach mehr gelösten Stoff, als sie im thermischen Gleichgewicht enthalten dürfte. Der Überschuß an gelöster Substanz kann durch Impfen mit Keimen oder Staubteilchen oder durch Erschütterung des Systems zur augenblicklichen Kristallisation gebracht werden. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bezieht sich der Begriff "übersättigt" immer auf eine Temperatur von 20 °C. Lösen sich in einem bestimmten Lösungsmittel bei einer Temperatur von 20 °C von einem Stoff x Gramm im Liter, so ist die Lösung im Rahmen der vorliegenden Erfindung als "übersättigt" zu bezeichnen, wenn sie $(x + y)$ Gramm des Stoffes im Liter enthält, wobei $y > 0$ gilt. So sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Lösungen als "übersättigt" zu bezeichnen, die mit einer erhöhten Temperatur als Grundlage einer zu verarbeitenden Masse dienen und bei dieser

temperatur verarbeitet werden, bei der sich mehr an gelöstem Stoff in der Lösung befindet, als sich bei 20 °C in derselben Menge Lösungsmittel lösen würde.

Unter dem Begriff "Löslichkeit" wird hier verstanden, daß die maximale Menge eines Stoffes, die das Lösungsmittel bei einer bestimmten Temperatur aufnehmen kann, d.h. den Anteil des gelösten Stoffes in einer bei der betreffenden Temperatur gesättigten Lösung. Enthält eine Lösung mehr gelösten Stoff, als sie bei einer gegebenen Temperatur im thermodynamischen Gleichgewicht enthalten dürfte (z.B. bei Unterkühlung), so nennt man sie übersättigt. Durch Impfen mit Keimen läßt sich bewirken, daß der Überschuß als Bodenkörper der nun nur noch gesättigten Lösung ausfällt. Eine in Bezug auf eine Substanz gesättigte Lösung vermag aber noch andere Stoffe aufzulösen (z.B. kann man in einer gesättigten Kochsalz-Lösung noch Zucker auflösen).

Der Zustand der Übersättigung läßt sich, wie vorstehend beschrieben, durch langsames Abkühlen bzw. durch Unterkühlung einer Lösung erreichen, solange der gelöste Stoff im Lösungsmittel bei höheren Temperaturen besser löslich ist. Andere Möglichkeiten, zu übersättigten Lösungen zu gelangen, sind beispielsweise das Vereinigen zweier Lösungen, deren Inhaltsstoffe zu einem anderen Stoff reagieren, welcher nicht sofort ausfällt (verhinderte bzw. verzögerte Fällungsreaktionen). Der letztgenannte Mechanismus ist als Grundlage der Bildung von zu verarbeitenden Massen besonders geeignet.

Prinzipiell ist der Zustand der Übersättigung bei jeder Art von Lösung erreichbar, wenngleich die Anwendung des in der vorliegenden Anmeldung beschriebenen Prinzips wie bereits erwähnt bei der Herstellung von Wasch- und Reinigungsmitteln Anwendung findet. Demzufolge sind einige Systeme, die prinzipiell zur Bildung übersättigter Lösungen neigen, weniger gut einsetzbar, da die zugrundeliegenden Stoffsysteme ökologisch, toxikologisch oder aus ökonomischen Gründen nicht eingesetzt werden können. Neben nichtionischen Tensiden oder gängigen nichtwässrigen Lösungsmitteln sind daher Verfahren mit dem zuletzt genannten Aushärtungsmechanismus besonders bevorzugt, bei denen als Grundlage mindestens einer zu verarbeitenden Masse eine übersättigte wässrige Lösung eingesetzt wird.

Wie bereits vorstehend erwähnt, bezieht sich der Zustand der Übersättigung im Rahmen der vorliegenden Erfindung auf die gesättigte Lösung bei 20 °C. Durch den Einsatz von Lösungen, die eine Temperatur oberhalb von 20 °C aufweisen, kann der Zustand der Übersättigung leicht erreicht werden. Verfahren, bei denen die durch Kristallisation aushärtende Masse bei der Verarbeitung eine Temperatur zwischen 35 und 120°C, vorzugsweise zwischen 40 und 110°C, besonders bevorzugt zwischen 45 und 90 °C und insbesondere zwischen 50 und 80 °C, aufweist, sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt.

Da die hergestellten Wasch- und Reinigungsmittelformkörper in der Regel weder bei erhöhten Temperaturen gelagert noch später bei diesen erhöhten Temperaturen angewandt werden, führt die Abkühlung der Mischung zur Ausfällung des Anteils an gelöstem Stoff aus der übersättigten Lösung, der über die Sättigungsgrenze bei 20 °C hinweg in der Lösung enthalten war. Die übersättigte Lösung kann sich so beim Abkühlen in eine gesättigte Lösung und einen Bodenkörper aufteilen. Es ist aber auch möglich, daß durch Rekristallisations- und Hydratationsphänomene die übersättigte Lösung bei der Abkühlung zu einem Feststoff erstarrt. Dies ist beispielsweise der Fall, wenn sich bestimmte hydratwasserhaltige Salze beim Erhitzen in ihrem Kristallwasser auflösen. Beim Abkühlen bilden sich hier oft übersättigte Lösungen, die durch mechanische Einwirkung oder Keimzugabe zu einem Feststoff – dem kristallwasserhaltigen Salz als dem bei Raumtemperatur thermodynamisch stabilen Zustand – erstarrn. Bekannt ist dieses Phänomen beispielsweise von Natriumthiosulfat-Pentahydrat und Natriumacetat-Trihydrat, wobei insbesondere das letztgenannte hydratwasserhaltige Salz in Form der übersättigten Lösung in diesem Verfahren vorteilhaft einsetzbar ist. Auch spezielle Wasch- und Reinigungsmittel-Inhaltsstoffe, wie beispielsweise Phosphonate zeigen dieses Phänomen und eignen sich in Form der Lösungen hervorragend als Granulationshilfsmittel. Hierzu werden die entsprechenden Phosphonsäuren (siehe unten) mit konzentrierter Alkalilauge neutralisiert, wobei sich die Lösung durch die Neutralisationswärme aufheizt. Beim Abkühlen bilden sich aus diesen Lösungen Feststoffe der entsprechenden Alkaliphosphonate. Durch Einarbeiten weiterer Wasch- und Reinigungsmittel-Inhaltsstoffe in die noch warmen Lösungen lassen sich verarbeitbare Massen unterschiedlicher Zusammensetzung herstellen. Besonders bevorzugte Verfahren sind dadurch gekennzeichnet, daß die als Grundlage der aushärtenden Masse dienende übersättigte Lösung bei Raumtemperatur zu einem Feststoff erstarrt. Bevorzugt ist hierbei, daß die vormals übersättigte Lösung nach dem Erstarren zu einem Feststoff durch Erhitzen auf die Temperatur, bei der die übersättigte Lösung gebildet wurde, nicht wieder in eine übersättigte Lösung überführt werden kann. Dies ist beispielsweise bei den erwähnten Phosphonaten der Fall.

Die als Grundlage der aushärtenden Masse dienende übersättigte Lösung kann – wie vorstehend erwähnt – auf mehreren Wegen erhalten und dann nach optionaler Zumischung weiterer Inhaltsstoffe verarbeitet werden. Ein einfacher Weg besteht beispielsweise darin, daß die als Grundlage der aushärtenden Masse dienende übersättigte Lösung durch Auflösen des gelösten Stoffes in erhitztem Lösungsmittel hergestellt wird. Werden auf diese Weise im erhitzten Lösungsmittel höhere Mengen des gelösten Stoffes gelöst, als sich bei 20 °C lösen würden, so liegt eine im Sinne der vorliegenden Erfindung übersättigte Lösung vor, die entweder heiß (siehe oben) oder abgekühlt und im metastabilen Zustand in den Mischer gegeben werden kann.

Es ist ferner möglich, hydratwasserhaltige Salze durch "trockenes" Erhitzen zu entwässern und im eigenen Kristallwasser aufzulösen (siehe oben). Auch dies ist eine Methode, im Rahmen der vorliegenden Erfindung einsetzbare übersättigte Lösungen herzustellen.

Ein weiterer Weg besteht darin, eine nicht-übersättigte Lösung mit einem Gas oder einer weiteren Flüssigkeit bzw. Lösung zu versetzen, so daß der gelöste Stoff in der Lösung zu einem schlechter löslichen Stoff reagiert oder sich in der Mischung der Lösungsmittel schlechter löst. Das Vereinigen zweier Lösungen, die jeweils zwei Stoffe enthalten, welche miteinander zu einem schlechter löslichen Stoff reagieren, ist ebenfalls eine Methode zur Herstellung übersättigter Lösungen, solange der schlechter lösliche Stoff nicht augenblicklich ausfällt. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ebenfalls bevorzugte Verfahren sind dadurch gekennzeichnet, daß die als Grundlage der aushärtenden Masse dienende übersättigte Lösung durch Vereinigung von zwei oder mehr Lösungen hergestellt wird. Beispiele für solche Wege, übersättigte Lösungen herzustellen, werden nachstehend behandelt.

Bevorzugte Verfahren sind dadurch gekennzeichnet, daß die übersättigte wäßrige Lösung durch Vereinigen einer wäßrigen Lösung eines oder mehrerer saurer Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln, vorzugsweise aus der Gruppe der Tensidsäuren, der Buildersäuren und der Komplexbildnersäuren, und einer wäßrigen Alkalilösung, vorzugsweise einer wäßrigen Alkalihydroxidlösung, insbesondere einer wäßrigen Natriumhydroxidlösung, erhalten wird.

Unter den bereits weiter oben erwähnten Vertretern der genannten Verbindungsklassen nehmen insbesondere die Phosphonate im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine herausragende Stellung ein. In bevorzugten Verfahren wird daher die übersättigte wäßrige Lösung durch Vereinigen einer wäßrigen Phosphonsäurelösung mit Konzentrationen oberhalb 45 Gew.-%, vorzugsweise oberhalb 50 Gew.-% und insbesondere oberhalb 55 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Phosphonsäurelösung und einer wäßrigen Natriumhydroxidlösung mit Konzentrationen oberhalb 35 Gew.-%, vorzugsweise oberhalb 40 Gew.-% und insbesondere oberhalb 45 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Natriumhydroxidlösung, erhalten.

Die Aushärtung der verformbaren Masse(n) kann auch durch chemische Reaktion(en), insbesondere Polymerisation, erfolgen. Prinzipiell sind dabei alle chemischen Reaktionen geeignet, die ausgehend von einem oder mehreren flüssigen bis pastösen Stoffen durch Reaktion mit (einem) anderen Stoff(en) zu Feststoffen führen. Insbesondere chemische Reaktionen, die nicht schlagartig zur genannten Zustandsänderung führen, sind dabei geeignet. Aus der Vielfalt chemischer Reaktionen, die zur Erstarrungsphänomene führen, sind insbesondere Reaktionen geeignet, bei denen der Aufbau größerer Moleküle aus kleineren Molekülen erfolgt. Hierzu zählen wiederum bevorzugt Reaktionen, bei denen viele kleine Moleküle zu (einem) größeren Molekül(en) reagieren. Dies sind sogenannte Polyreaktionen (Polymerisation, Polyaddition, Polykondensation) und polymeranaloge Reaktionen. Die entsprechenden Polymerisate, Polyaddukte (Polyadditionsprodukte) oder Polykondensate (Polykondensationsprodukte) verleihen dem fertig abgelängten Formkörper dann seine Festigkeit.

Im Hinblick auf den Einsatzzweck der hergestellten Produkte ist es bevorzugt, als Aushärtungsmechanismus die Bildung von solchen festen Substanzen aus flüssigen oder pastösen Ausgangsstoffen zu nutzen, die im Wasch- und Reinigungsmittel ohnehin als Inhaltsstoffe, beispielsweise Cobuilder, soil-repellents oder soil-release-Polymeren eingesetzt werden sollen. Solche Cobuilder können beispielsweise aus den Gruppen der Polycarboxylate/Polycarbonsäuren, polymeren Polycarboxylate, Asparaginsäure, Polyacetale, Dextrine usw. stammen. Diese Stoffklassen werden weiter unten beschrieben.

Ein weiterer Mechanismus, nach dem die Aushärtung der verformbaren Masse(n) im Rahmen des Verfahrens erfolgen kann, ist die durch Änderung der rheologischen Eigenschaften erfolgende Aushärtung.

Dabei macht man sich die Eigenschaft zunutze, daß bestimmte Substanzen unter Einwirkung von Scherkräften ihre rheologischen Eigenschaften zum Teil drastisch ändern. Beispiele für solche Systeme, die dem Fachmann geläufig sind, sind beispielsweise Schichtsilikate, die unter Scherung in geeigneten Matrices stark verdickend wirken und zu schnittfesten Massen führen können.

Selbstverständlich können in einer Masse auch zwei oder mehrere Aushärtungsmechanismen miteinander verbunden bzw. gleichzeitig genutzt werden. Hier bieten sich beispielsweise die Kristallisation unter gleichzeitiger Lösungsmittelverdampfung, die Abkühlung bei gleichzeitiger Kristallisation, die Wasserbindung („innere Trocknung“) bei gleichzeitiger äußerer Trocknung usw. an.

Die Raumform einer anderen Ausführungsform der Formkörper ist in ihren Dimensionen der Einstölpfammer von handelsüblichen Haushaltswaschmaschinen angepaßt, so daß die Formkörper ohne Dosierhilfe direkt in die Einstölpfammer eindosiert werden können, wo sie sich während des Einstölpfamgangs auflöst. Selbstverständlich ist aber auch ein Einsatz der Waschmittelformkörper über eine Dosierhilfe problemlos möglich und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt.

Ein weiterer bevorzugter Formkörper, der hergestellt werden kann, hat eine platten- oder tafelartige Struktur mit abwechselnd dicken langen und dünnen kurzen Segmenten, so daß einzelne Segmente von diesem "Riegel" an den Sollbruchstellen, die die kurzen dünnen Segmente darstellen, abgebrochen und in die Maschine eingegeben werden können. Dieses Prinzip des "riegelförmigen" Formkörperwaschmittels kann auch in anderen geometrischen Formen, beispielsweise senkrecht stehenden Dreiecken, die lediglich an einer ihrer Seiten längsseits miteinander verbunden sind, verwirklicht werden.

Möglich ist es aber auch, daß die verschiedenen Komponenten nicht zu einer einheitlichen Tablette verpreßt werden, sondern daß Formkörper erhalten werden, die mehrere Schichten, also mindestens zwei Schichten, aufweisen. Dabei ist es auch möglich, daß diese verschiedenen Schichten

unterschiedliche Lösegeschwindigkeiten aufweisen. Hieraus können vorteilhafte anwendungstechnische Eigenschaften der Formkörper resultieren. Falls beispielsweise Komponenten in den Formkörpern enthalten sind, die sich wechselseitig negativ beeinflussen, so ist es möglich, die eine Komponente in der schneller löslichen Schicht zu integrieren und die andere Komponente in eine langsam lösliche Schicht einzuarbeiten, so daß die erste Komponente bereits abreagiert hat, wenn die zweite in Lösung geht. Der Schichtaufbau der Formkörper kann dabei sowohl stapelartig erfolgen, wobei ein Lösungsvorgang der inneren Schicht(en) an den Kanten des Formkörpers bereits dann erfolgt, wenn die äußeren Schichten noch nicht vollständig gelöst sind, es kann aber auch eine vollständige Umhüllung der inneren Schicht(en) durch die jeweils weiter außen liegende(n) Schicht(en) erreicht werden, was zu einer Verhinderung der frühzeitigen Lösung von Bestandteilen der inneren Schicht(en) führt.

In einer weiter bevorzugten Ausführungsform der Erfindung besteht ein Formkörper aus mindestens drei Schichten, also zwei äußeren und mindestens einer inneren Schicht, wobei mindestens in einer der inneren Schichten ein Peroxy-Bleichmittel enthalten ist, während beim stapelförmigen Formkörper die beiden Deckschichten und beim hüllenförmigen Formkörper die äußersten Schichten jedoch frei von Peroxy-Bleichmittel sind. Weiterhin ist es auch möglich, Peroxy-Bleichmittel und gegebenenfalls vorhandene Bleichaktivatoren und/oder Enzyme räumlich in einem Formkörper voneinander zu trennen. Derartige mehrschichtige Formkörper weisen den Vorteil auf, daß sie nicht nur über eine Einspülkammer oder über eine Dosiervorrichtung, welche in die Waschflotte gegeben wird, eingesetzt werden können; vielmehr ist es in solchen Fällen auch möglich, den Formkörper im direkten Kontakt zu den Textilien in die Maschine zu geben, ohne daß Verfleckungen durch Bleichmittel und dergleichen zu befürchten wären.

Neben dem Schichtaufbau können mehrphasige Formkörper auch in Form von Ringkerntabletten, Kernmanteltabletten oder sogenannten „bulleye“-Tabletten hergestellt werden. Eine Übersicht über solche Ausführungsformen mehrphasiger Tabletten ist in der **EP 055 100** (Jeyes Group) beschrieben. Diese Schrift offenbart Toilettenreinigungsmittelblöcke, die einen geformten Körper aus einer langsam löslichen Reinigungsmittelzusammensetzung umfassen, in den eine Bleichmittablette eingebettet ist. Diese Schrift offenbart gleichzeitig die unterschiedlichsten Ausgestaltungsformen mehrphasiger Formkörper von der einfachen Mehrphasentablette bis hin zu komplizierten mehrschichtigen Systemen mit Einlagen.

Nach dem Verpressen weisen die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper eine hohe Stabilität auf. Die Bruchfestigkeit zylinderförmiger Formkörper kann über die Meßgröße der diametralen Bruchbeanspruchung erfaßt werden. Diese ist bestimbar nach

$$\sigma = \frac{2P}{\pi D t}$$

Hierin steht σ für die diametrale Bruchbeanspruchung (diametral fracture stress, DFS) in Pa, P ist die Kraft in N, die zu dem auf den Formkörper ausgeübten Druck führt, der den Bruch des Formkörpers verursacht, D ist der Formkörperdurchmesser in Meter und t ist die Höhe der Formkörper.

Bevorzugte Herstellverfahren für Wasch- und Reinigungsmittelformkörper gehen von einem tensidhaltigen Granulat aus, das mit weiteren Aufbereitungskomponenten zu einem zu verpressenden teilchenförmigen Vorgemisch aufbereitet wird. Völlig analog zu den vorstehenden Ausführungen über bevorzugte Inhaltsstoffe der Wasch- und Reinigungsmittelformkörper ist auch der Einsatz weiterer Inhaltsstoffe auf deren Herstellung zu übertragen. In bevorzugten Verfahren enthält das teilchenförmige Vorgemisch zusätzlich tensidhaltige(s) Granulat(e) und weist ein Schüttgewicht von mindestens 500 g/l, vorzugsweise mindestens 600 g/l und insbesondere mindestens 700 g/l auf.

In bevorzugten Verfahren weist das tensidhaltige Granulat Teilchengrößen zwischen 100 und 2000 μm , vorzugsweise zwischen 200 und 1800 μm , besonders bevorzugt zwischen 400 und 1600 μm und insbesondere zwischen 600 und 1400 μm , auf.

Auch die weiteren Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern können in die Formkörper eingebracht werden, wozu auf die obenstehenden Ausführungen verwiesen wird. Verzugsweise enthält das beschriebene teilchenförmige Vorgemisch zusätzlich einen oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Desintegrationshilfsmittel, Enzyme, pH-Stellmittel, Duftstoffe, Parfümträger, Fluoreszenzmittel, Farbstoffe, Schauminhibitoren, Silikonöle, Antiredepositionsmittel, optischen Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Farübertragungsinhibitoren und Korrosionsinhibitoren.

Der zweite Schritt des Verfahrens umfaßt erfindungsgemäß das Aufbringen der Beschichtung.

Eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist in der beigefügten Figur dargestellt. Sie zeigt einen Schnitt durch eine Beschichtungsanlage, in welcher das erfindungsgemäße Verfahren durchgeführt werden kann.

Die Basisformkörper A werden auf einem Förderband, welches in der hier dargestellten Ausführungsform ein Gitter ist, in Richtung B durch die Anlage transportiert. Durch eine rotierende Walze C wird ein Schwall des Beschichtungsmaterials D erzeugt, der von unten durch das Gitter gedrückt wird. Dadurch werden die Unterseite und gegebenenfalls auch Teile der Seiten des Basisformkörpers beschichtet. Zur Beschichtung der Oberseite und auch der Seitenteile der Basisformkörper wird dieser weiter durch einen oder mehrere Schleier E aus Beschichtungsmaterial geführt. In der hier dargestellten Ausführungsform werden die Schleier E durch Pumpen des Beschichtungsmaterials aus dem Reservoir F über einen geeigneten Verteiler G erzeugt. Die Dicke der Beschichtung

kann durch Gebläse, die hinter dem Schleier angebracht sein können, reguliert werden. Ein Gebläse ist in der beigefügten Figur nicht dargestellt. Es ist auch möglich, die Dicke und Art der aufgetragenen Beschichtung durch Rüttleinrichtungen und spezielle Leckwellen, d.h. rotierende Wellen, die überschüssiges Material entfernen, einzustellen.

In einer weiteren Ausgestaltung kann die Dicke der Beschichtung durch die Menge des Abfließenden Materials eingestellt werden. In der hier dargestellten Ausführungsform dient ein tangential in Richtung auf die Walze C verstellbarer Schieber H zur Einstellung des Materialabflusses.

Nach Durchlaufen des Beschichtungsprozesses können die Formkörper einem Trocknungsschritt und/oder Kühlsschritt unterzogen werden.

Beispiele

Zur Herstellung unbeschichteter Wasch- und Reinigungsmittelformkörper wurde ein Tensidgranulat mit weiteren Aufbereitungskomponenten vermischt und auf einer Exzenter-Tablettenpresse zu Formkörpern verpreßt. Die Zusammensetzung des Tensidgranulats ist in der folgenden Tabelle 1 angegeben, die Zusammensetzung des zu verpressenden Vorgemischs (und damit die Zusammensetzung der Formkörper) findet sich in Tabelle 2.

Tabelle 1: Tensidgranulat [Gew.-%]

C ₉₋₁₃ -Alkylbenzolsulfonat	18,4
C ₁₂₋₁₈ -Fettalkoholsulfat	4,9
C ₁₂₋₁₈ -Fettalkohol mit 7 EO	4,9
Seife	1,6
Natriumcarbonat	18,8
Natriumsilikat	5,5
Zeolith A (wasserfreie Aktivsubstanz)	31,3
optischer Aufheller	0,3
Na-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat	0,8
Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer	5,5
Wasser, Salze	Rest

Tabelle 2: Vorgemisch [Gew.-%]

Tensidgranulat	62,95
Natriumperborat-Monohydrat	17,00
Tetraacetylethylenediamin	7,30
Schauminhibitor	3,50
Enzyme	1,70
Repel-O-Tex® SRP 4*	1,10
Parfüm	0,45
Zeolith A	1,00
Cellulose	5,00

** Terephthalsäure-Ethylenglycol-Poylethylenglycol-Ester (Rhodia, Rhône-Poulenc)

Zur Bestimmung der Abriebstabilität wurden jeweils 3 Tabletten auf einem 1,6-mm-Sieb unter Einsatz einer Analysensiebmaschine AS 20 der Fa. Retsch eine Minute bei 1,0 mm Amplitude ohne Intervall geschüttelt.

Vor und nach dem Schütteln wurden die Tabletten gewogen. Die Differenz zwischen dem Anfangsgewicht der Tablette und dem Gewicht nach dem Rütteln ergibt den absoluten Abrieb, der auf Prozent umgerechnet wird.

Prozent Abrieb = $((\text{Anfangsgewicht} - \text{Gewicht nach Schütteln}) \times 100) / \text{Anfangsgewicht}$.

Das tablettierfähige Vorgemisch wurde in einer Korsch-Exzenterpresse zu Tabletten (Durchmesser: 44 mm, Höhe: 22 mm, Gewicht: 37,5 g) verpreßt.

Die so hergestellten Wasch- und Reinigungsmittelkörper wurden auf einer Beschichtungsmaschine, Microcoter der Fa. Sollich, Bad Salzuflen, beschichtet. Die Formkörper wurden vor und nach der Beschichtung gewogen.

Es wurden 5 Tabletten, die wie oben beschrieben hergestellt wurden und ein Gewicht von 38,0 g aufwiesen, mit einer Polymerschmelze aus einem Copolymer enthaltend PEG und Polyvinylacetat beschichtet.

Die Schmelze hatte eine Temperatur von 70 °C, auch die Anlage war auf 70 °C temperiert.

Es wurden stabile, vollständig beschichtete Waschmitteltabletten erhalten, die im Mittel mit 2 g Beschichtung versehen waren.

Die erhaltenen Tabletten wurden auf ihre Abriebstabilität hin untersucht. Es wurde ein Abrieb von 1,3 bis 2,5 % erhalten, während bei unbeschichteten Tabletten der Abrieb zwischen 4,2 und 9,8 % lag.

Analog zu Beispiel 1 wurden 5 Waschmitteltabletten mit einer 25 %-igen Lösung aus Polyvinylalkohol (Moviol ® 4-88, Fa. Klariant) in Wasser beschichtet. Die Anlage war auf 60 °C temperiert. Nach der Beschichtung wurden die Tabletten bei 80 °C 4 Minuten getrocknet.

Es wurden stabile, vollständig beschichtete Waschmitteltabletten erhalten, die mit 0,6 g Beschichtung überzogen waren.

Der Abrieb der Tabletten betrug zwischen 0 und 0,25 %.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Beschichten von Wasch- oder Reinigungsmittelformkörpern, enthaltend Gerüststoff (e) sowie gegebenenfalls weitere Wasch- und Reinigungsmittelbestandteile, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Formkörper auf einem mit einer Vielzahl von Öffnungen versehenen Förderband transportiert werden und Beschichtungsmaterial von unten mit einer Stärke durch das Förderband gedrückt wird, dass das Beschichtungsmaterial über der Förderebene einen Schwall bildet durch welchen die Formkörper hindurch transportiert werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Formkörper zusätzlich einen Schleier aus Beschichtungsmaterial durchlaufen.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Stärke des Schwalls so eingestellt ist, dass die Formkörper unter Druck des Schwalls vom Förderband abheben.
4. der Schwall durch eine im Beschichtungsmaterial rotierende Walze erzeugt wird, wobei die Bewegung des Schwalls in Richtung der Förderrichtung der Formkörper erzeugt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Rückfluß des Beschichtungsmaterials über einen tangential in Richtung auf die Walze verstellbaren Schieber eingestellt wird
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Geschwindigkeit des Schwalls beim Austritt aus den Öffnungen in etwa gleich ist der Geschwindigkeit des Förderbandes.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Beschichtungsmaterial in Form der Lösung, Dispersion oder in Form einer Schmelze aufgetragen wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Beschichtungsmaterial ausgewählt ist aus vorzugsweise wasserlöslichen und/oder schmelzbaren Polymeren oder Polymergemischen.
9. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Polymere bzw. Polymergemische ausgewählt sind aus
 - a) wasserlöslichen nichtionischen Polymeren aus der Gruppe der
 - a1) Polyvinylpyrrolidone,

- a2) Vinylpyrrolidon/Vinylester-Copolymere,
- a3) Celluloseether
- a4) Homopolymere von Vinylalkohol, Copolymere von Vinylalkohol mit copolymerisierbaren Monomeren oder Hydrolyseprodukten von Vinylester-Homopolymeren oder Vinylester-Copolymeren mit copolymerisierbaren Monomeren

b) wasserlöslichen amphoteren Polymeren aus der Gruppe der

- b1) Alkylacrylamid/Acrysäure-Copolymere
- b2) Alkylacrylamid/Methacrylsäure-Copolymere
- b3) Alkylacrylamid/Methylmethacrylsäure-Copolymere
- b4) Alkylacrylamid/Acrysäure/Alkylaminoalkyl(meth)acrysäure -Copolymere
- b5) Alkylacrylamid/Methacrylsäure/Alkylaminoalkyl(meth)acrysäure -Copolymere
- b6) Alkylacrylamid/Methylmethacrylsäure/Alkylaminoalkyl(meth)acrysäure-Copolymere
- b7) Alkylacrylamid/Alkymethacrylat/Alkylaminoethylmethacrylat/Alkylmethacrylat-Copolymere
- b8) Copolymere aus
 - b8i) ungesättigten Carbonsäuren
 - b8ii) kationisch derivatisierten ungesättigten Carbonsäuren
 - b8iii) gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren

c) wasserlöslichen zwitterionischen Polymeren aus der Gruppe der

- c1) Acrylamidoalkyltrialkylammoniumchlorid/Acrysäure-Copolymere sowie deren Alkali- und Ammoniumsalze
- c2) Acrylamidoalkyltrialkylammoniumchlorid/Methacrylsäure-Copolymere sowie deren Alkali- und Ammoniumsalze
- c3) Methacroylethylbetain/Methacrylat-Copolymere

d) wasserlöslichen anionischen Polymeren aus der Gruppe der

- d1) Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere
- d2) Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere
- d3) Acrysäure/Ethylacrylat/N-tert.Butylacrylamid-Terpolymere
- d4) Pfropfpolymere aus Vinylestern, Estern von Acrysäure oder Methacrylsäure allein oder im Gemisch, copolymerisiert mit Crotonsäure, Acrysäure oder Methacrylsäure mit Polyalkylenoxiden und/oder Polykalkylenglycolen
- d5) gepfropften und vernetzten Copolymere aus der Copolymerisation von

- d5i) mindesten einem Monomeren vom nicht-ionischen Typ,
- d5ii) mindestens einem Monomeren vom ionischen Typ,
- d5iii) von Polyethylenglycol und
- d5iv) einem Vernetzter
- d6) durch Copolymerisation mindestens eines Monomeren jeder der drei folgenden Gruppen erhaltenen Copolymere:
 - d6i) Ester ungesättigter Alkohole und kurzkettiger gesättigter Carbonsäuren und/oder Ester kurzkettiger gesättigter Alkohole und ungesättigter Carbonsäuren,
 - d6ii) ungesättigte Carbonsäuren,
 - d6iii) Ester langkettiger Carbonsäuren und ungesättigter Alkohole und/oder Ester aus den Carbonsäuren der Gruppe d6ii) mit gesättigten oder ungesättigten, geradkettigen oder verzweigten C₈₋₁₈-Alkohols
- d7) Ppropfcopolymere, die erhältlich durch Ppropfen von d7i) Polyalkylenoxiden mit d7ii) Vinylacetat
- d8) Terpolymere aus Crotonsäure, Vinylacetat und einem Allyl- oder Methallylester
- d9) Tetra- und Pentapolymere aus
 - d8i) Crotonsäure oder Allyloxyessigsäure
 - d8ii) Vinylacetat oder Vinylpropionat
 - d8iii) verzweigten Allyl- oder Methallylestern
 - d8iv) Vinylethern, Vinylestern oder geradkettigen Allyl- oder Methallylestern
- d10) Crotonsäure-Copolymere mit einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe Ethylen, Vinylbenzol, Vinylmethylether, Acrylamid und deren wasserlöslicher Salze
- d11) Terpolymere aus Vinylacetat, Crotonsäure und Vinylestern einer gesättigten aliphatischen in α -Stellung verzweigten Monocarbonsäure

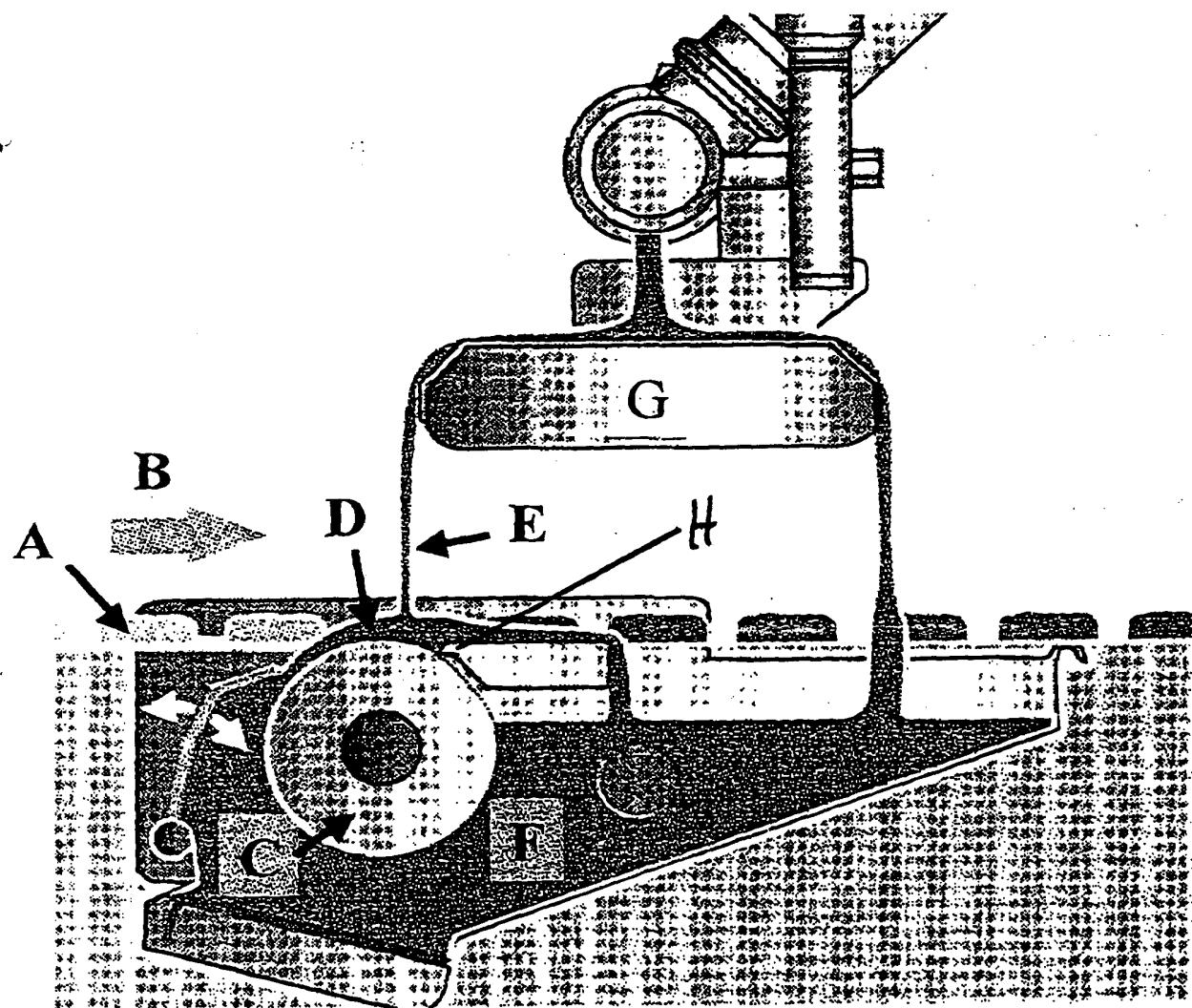
e) wasserlöslichen kationischen Polymeren aus der Gruppe der

- e1) quaternierten Cellulose-Derivate
- e2) Polysiloxane mit quaternären Gruppen
- e3) kationischen Guar-Derivate
- e4) polymeren Dimethyldiallylammoniumsalze und deren Copolymere mit Estern und Amiden von Acrylsäure und Methacrylsäure
- e5) Copolymere des Vinylpyrrolidons mit quaternierten Derivaten des Dialkylaminoacrylats und -methacrylats
- e6) Vinylpyrrolidon-Methoimidazoliniumchlorid-Copolymere
- e7) quaternierter Polyvinylalkohol
- e8) unter den INCI-Bezeichnungen Polyquaternium 2, Polyquaternium 17, Polyquaternium 18 und Polyquaternium 27 angegebenen Polymere

- f) Polyurethane
- g) LCST-Polymere, vorzugsweise ausgewählt aus alkylierten und/oder hydroxyalkylierten Polysacchariden, Celluloseethern, Acrylamiden, wie Polyisopropylacrylamid, Copolymeren von Acrylamiden, Polyvinylcaprolactam, Copolymeren von Polyvinylcaprolactam, insbesondere solchen mit Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylmethylether, Copolymeren des Polyvinylmethylethers sowie Blends dieser Substanzen.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Beschichtungsmaterial eine Temperatur von 30 bis 300°C, vorzugsweise von 35 bis 90 °C, besonders bevorzugt von 40 bis 85 °C und insbesondere von 50 bis 80 °C aufweist.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass**, wenn das Beschichtungsmaterial in Form einer wässrigen Lösung oder Dispersion aufgebracht wird, die Formkörper anschließend einem Trocknungsschritt, vorzugsweise durch Warmluft oder Infrarotbestrahlung, unterzogen werden.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Gewichtsverhältnis von unbeschichtetem Formkörper zu Beschichtung > 10 : 1, vorzugsweise > 25 : 1 und insbesondere > 50 : 1 ist.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Dicke der Beschichtung auf dem Formkörper 0,1 bis 500 µm, vorzugsweise 0,5 bis 250 µm und insbesondere 5 bis 100 µm, beträgt.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Beschichtung zusätzlich einen oder mehrere Stoffe aus den Gruppen der Desintegrationshilfsmittel, Farbstoffe, optische Aufheller, Duftstoffe, Enzyme, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Silberschutzmittel, Komplexbildner, Tenside, Vergrauungsinhibitoren und deren Mischungen in Mengen von 0,5 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 20 Gew.-% und insbesondere von 2,5 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der Beschichtung, enthält.

Fig. 1



Zusammenfassung**,,Wasch- und Reinigungsmittelformkörper mit Beschichtung“**

Es wird ein Verfahren zum Beschichten von Wasch- oder Reinigungsmittelformkörpern, enthaltend Gerüststoff (e) sowie gegebenenfalls weitere Wasch- und Reinigungsmittelbestandteile, beansprucht, das dadurch gekennzeichnet ist, dass die Formkörper auf einem mit einer Vielzahl von Öffnungen versehenen Förderband transportiert werden und Beschichtungsmaterial von unten mit einer Stärke durch das Förderband gedrückt wird, dass das Beschichtungsmaterial über der Förderebene einen Schwall bildet durch welchen die Formkörper hindurch transportiert werden. Das beanspruchte Verfahren ermöglicht es, sowohl die Ober- und Unterseite als auch die Seiten zu beschichten, wobei auch die partielle Beschichtungen aufgebracht werden können.